

VITOR ANGELO FONSECA DEICHMANN

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS
CONJUGADOS CONTENDO GRUPAMENTOS 2,2'-
BIPIRIDINA NA CADEIA PRINCIPAL

CURITIBA
MAIO/2010

VITOR ANGELO FONSECA DEICHMANN

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS
CONJUGADOS CONTENDO GRUPAMENTOS 2,2'-
BIPIRIDINA NA CADEIA PRINCIPAL

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação
em Química, Departamento de Química do
Setor de Ciências Exatas da Universidade
Federal do Paraná como requisito à obtenção
do grau de Doutor em Química, pelo

Orientadora: Prof.^a Dr^a Leni Akcelrud

CURITIBA
MAIO/2010

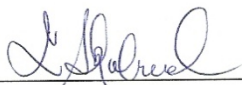
TERMO DE APROVAÇÃO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS CONJUGADOS CONTENDO
GRUPAMENTOS 2,2'-BIPIRIDINA NA CADEIA PRINCIPAL**

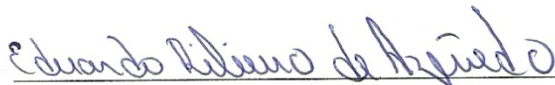
por

VITOR ANGELO FONSECA DEICHMANN

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:




Orientador: Prof^a Dr^a Leni Campos Akcelrud
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevedo
Instituto de Física – UFSCar



Prof. Dr. Alexandre Marletta
Instituto de Física – UFU



Prof^a Dr^a Liliana Micaroni
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Lauro Camargo Dias Júnior
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 11 de maio de 2010.

Parte dos resultados obtidos nesta Tese foram submetidos para publicação:

The all optical tuning of the fluorescence spectrum of a p-conjugated polymer through excitation intensity

Deichmann, V.A.F.; Yakutkin, V.; Baluchev, S. and Akcelrud, L.



Esse trabalho foi realizado em conjunto com MPI-P e SONY



***Max Planck Institute
Dr Stanislav Baluchev
Prof Dr Gerhard Wegner***

SONY®

***Stuttgart Technological Center
Dra Tzenka Miteva
Dra Gabriele Nelles***

***Dedico este trabalho a meus pais,
Antonio Carlos e Maria Izabel
e aos meus avós,
Palmira e Antonio (in memorian)***

AGRADECIMENTOS

À minha família: Antonio, Maria, Antonio Carlos, Lidiane, João, José, tios, primos e avós.

Aos muitos amigos, novos ou velhos, brasileiros ou estrangeiros, que estiveram comigo durante o período que estive no DQ/UFPR, MPIP e na Sony. Em especial àqueles que estiveram comigo, de uma forma ou de outra, durante esses últimos quatro anos: Manu, Arnaldo, Roberto, Jorge, Paula, Angelita e principalmente Paulo Henrique (Pique).

Aos colegas de trabalho do LaPPS: Angelita, Bruno N. Bruno F, Denis, Fabelle, Isabel, Jeferson, Joseane, Marcos, Marilda, Mitsuka, Paula e Sandra. Aos colegas do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR e ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, além daqueles do Departamento de Química.

Ao apoio financeiro da CAPES, que forneceu minha bolsa de doutorado, e ao INEO e CNPq pelos apoios científicos e financeiros.

Ao instituto Max Planck para Pesquisa em Polímeros em Mainz na Alemanha pelo apoio técnico, financeiro e científico, especialmente ao Dr Stanislav Balushev, pelas várias oportunidades e pela confiança.

Ao Centro Tecnológico de Stuttgart da empresa Sony, em Stuttgart na Alemanha, pelo apoio técnico, científico e financeiro, principalmente à Dra Gabriele Nelles pela oportunidade. Agradeço especialmente à Dra Tzenka Miteva, pela ótima convivência, pelas várias oportunidades, discussões e pela confiança.

Ao Dr Vladimir Yakutikin pelas várias análises e discussões, durante os cafés e chás, nos dois anos em que estive na Alemanha.

Ao Prof Dr Joaquim da Motta Neto pelas discussões e auxílio nas análises teóricas, a Edson Nossol, pelas medidas de Raios-X e ao Prof Dr Wido Schiriener, do Depto de Física da UFPR, pelas medidas de XPS.

À Prof Dra Jaísa Fernandes Soares, por ceder espaço em seu laboratório, pela oportunidade de aprendizado e pelas discussões sobre meu trabalho.

À Prof Dra Sônia F. Zawadzki pelas correções e sugestões contidas nos relatórios anuais, e também pelos quase dez anos de convivência.

Agradeço aos professores Dr João Batista Marques Novo, Dr Ronilson Vasconcelos Barbosa e ao Dr Lauro Camargo pelas discussões e idéias propostas durante minha qualificação, pois com essas contribuições meu trabalho ganhou mais consistência, além de me oferecer melhores condições para a defesa.

Fico grato também pelos professores Dr Eduardo Azevêdo (IFSC-USP), Dr Alexandre Marletta (IF-UFU), Dr Lauro Camargo e Dra Liliana Micaroni (ambos do DQ/UFPR), por aceitarem participar da banca de defesa e por trazerem muitas contribuições ao meu trabalho.

Por fim, mas não menos importante, agradeço à Prof Dra Leni Akcelrud por mais quatro anos de trabalho conjunto e pelas várias oportunidades, que não foram poucas, que ela me proporcionou nos últimos nove anos de minha vida.

"Nosso grande medo não é o de que sejamos incapazes. Nosso maior medo é que sejamos poderosos além da medida. É nossa luz, não nossa escuridão, que mais nos amedronta.

Perguntamos-nos: "Quem sou eu para ser brilhante, atraente, talentoso e incrível?" Na verdade, quem é você para não ser tudo isso?... Bancar o pequeno não ajuda o mundo. Não há nada de brilhante em encolher-se para que as outras pessoas não se sintam inseguras em torno de você. E à medida que deixamos nossa própria luz brilhar, inconscientemente damos às outras pessoas permissão para fazer o mesmo".

Nelson Mandela

RESUMO

A síntese e propriedades fotofísicas de um polímero π -conjugado contendo grupos 2,2'-bipiridil alternados com unidades 2,5-dihexiloxifenileno: poli(5,5'-[2,2']-bipiridil-co-*alt*-2,5-dihexiloxi-1,4-phenyl*diii*) (**LaPPS 26**) são discutidos em termos das condições experimentais de análise utilizadas, como diferentes solventes e concentrações, a presença de oxigênio nas soluções, além da variação da intensidade de excitação nas medidas de fluorescência através de uma fonte laser. Os dados experimentais sugerem que a emissão de fluorescência do **LaPPS 26** pode ser controlada de acordo com a seleção das condições experimentais, mostrando dois picos de emissão: 445 nm (região do azul) e 550 nm (região do verde). Uma combinação de parâmetros foi usada para encontrar as melhores condições para se observar cada emissão separadamente. Os resultados corroboram a teoria da transferência de carga intramolecular por torção (TICT, do inglês *twisted intramolecular charge transfer*). Os efeitos observados foram interpretados considerando a estabilização do estado excitado em determinados ambientes e ótimas condições de energia. O melhor que sabemos até agora é que essa foi a primeira vez que se pode acompanhar a formação de TICT em tempo real variando a intensidade de excitação.

Palavras Chave: polímero. acoplamento Suzuki-Miyaura. Fotofísica. intensidade de excitação. TICT.

ABSTRACT

The synthesis and photophysical properties of a π -conjugated polymer containing 2,2'-bipyridyl groups alternated with 2,5-dihexyloxyphenylene units: poly[2,2'-bipyridyl-5,5'-*diyl*-(2,5-dihexyloxy-1,4-phenyl)] (**LaPPS 26**) are discussed in terms of the conditions used, like different solvents and concentrations, the oxygen presence in the solutions, besides of change of the excitation intensity power in the fluorescence analyses by using a laser source. The experimental results have suggested that the fluorescence emission from **LaPPS 26** can be tuned by proper selection of the experimental conditions showing two fluorescence emission peaks: 445 nm (blue region) and 550 nm (green region). A combination of parameters was used to find the best conditions for the observation of each emission separately. The results fitted very well with the theory of twisted intramolecular charge transfer (TICT). The observed effects were interpreted in terms of the stabilization of the state excited in specific surroundings and suitable energy conditions. To our best knowledge, this is the first experimental report showing the formation of TICT in real time, by varying excitation intensity power.

Keywords: polymer. Suzuki-Miyaura coupling. Photophysics. excitation intensity power. TICT.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: PRODUÇÃO CIENTÍFICA SOBRE OS SCORG NOS ÚLTIMOS 50 ANOS.	3
FIGURA 2: ESTRUTURA DO POLI(5,5'-[2,2']-BIPIRIDIL-CO-ALT-2,5-DIHEXILOXI-1,4-PHENYLDIIL) (LAPPS 26).	6
FIGURA 3: ESQUEMA DA FORMAÇÃO DAS LIGAÇÕES π E σ , ATRAVÉS DE DOIS ÁTOMOS DE CARBONO COM HIBRIDIZAÇÃO sp_2	7
FIGURA 4: FORMAÇÃO DE UMA BANDA DE ENERGIA EM SÓLIDOS A PARTIR DA COMBINAÇÃO DE N ORBITAIS ATÔMICOS.	9
FIGURA 5: ESQUEMA DE UM SISTEMA π -CONJUGADO IDEAL (A) E REAL (B), A PARTIR DE UM SISTEMA VINILENO-FENILENO. NÃO FORAM MOSTRADOS TODOS OS ORBITAIS π PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO DA IDÉIA DE QUEBRA DE CONJUGAÇÃO.	10
FIGURA 6: ESTRUTURAS QUÍMICAS DE POLÍMERO TOTALMENTE CONJUGADO (A); POLÍMERO COM CONJUGAÇÃO CONFINADA NA CADEIA PRINCIPAL (B); POLÍMERO COM CONJUGAÇÃO CONFINADA NA CADEIA LATERAL (C).	10
FIGURA 7: DIAGRAMA DE ENERGIA POTENCIAL (EP) VERSUS DISTÂNCIA INTERNUCLEAR (R) PARA UMA MOLÉCULA DIATÔMICA, MOSTRANDO UMA TRANSIÇÃO VERTICAL ENTRE OS DOIS ESTADOS EF E EE.	14
FIGURA 8: DIGRAMA DE JABLONSKI. ABS: ABSORÇÃO DE ENERGIA; CI: CONVERSÃO INTERNA; CIS: CRUZAMENTO INTERSISTEMA; FOSF: FOSFORESCÊNCIA; FL: FLUORESCÊNCIA; R_v : RELAXAÇÃO VIBRACIONAL; TC: ESTADO DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA; TC-FL: FLUORESCÊNCIA PELO ESTADO DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA. S: É ESTADO SINGLETO; T: ESTADO TRIPLETO; OS ÍNDICES (0, 1 E 2) SE REFEREM AOS ESTADOS FUNDAMENTAL E EXCITADO.	15
FIGURA 9: ESTRUTURA E ESPECTROS DE ABSORÇÃO, FLUORESCÊNCIA E FOSFORESCÊNCIA DA MOLÉCULA DE CRISENO.	19
FIGURA 10: MECANISMOS DE TE DO TIPO FÖRSTER OU COULOMBICO (A) E DO TIPO DEXTER OU DE TROCA DE ELÉTRONS (B). IC É INTERAÇÃO COLOUMBICA E ET É TROCA DE ELÉTRONS.	22
FIGURA 11: ESQUEMA DO EFEITO DA RELAXAÇÃO DO CROMÓFORO ONDE OS MOMENTOS DE DIPOLO NO EF E EE (μ_F E μ_E RESPECTIVAMENTE, ONDE $\mu_F < \mu_E$) SÃO DIFERENTES, CAUSANDO DESLOCAMENTO NO COMPRIMENTO DE ONDA DE EMIÇÃO. RS É RELAXAÇÃO DO SOLVENTE, ABS É ABSORÇÃO; SOLV 1 E SOLV 2	

SÃO SOLVENTES (POLARIDADE DE SOLV 1 < SOLV 2); FL ₁ E FL ₂ SÃO AS FLUORESCÊNCIAS NA PRESENÇA DE SOLV 1 E SOLV 2, RESPECTIVAMENTE.....	24
FIGURA 12: ESTRUTURA DE DIMETILAMINOBENZENONITRILA (DMABN) (A) . ESQUEMA MOSTRANDO AS DUAS CONFORMAÇÕES PREVISTAS PELA TEORIA TICT (B)	25
FIGURA 13: EXEMPLOS DE DIFERENTES ROTAS PARA A SÍNTESE DE POLÍMEROS CONJUGADOS: ACOPLAMENTO SUZUKI-MIAYURA (A) , ACOPLAMENTO YAMAMOTO (B) , WITTIG (C) , GILCH (D) E CASSAR–HECK–SONOGASHIRA (E)	29
FIGURA 14: ESQUEMA DO CICLO OXI-REDUTIVO DO ACOPLAMENTO SUZUKI-MIAYURA E FORMAÇÃO DA LIGAÇÃO C-C ENTRE DUAS ARILAS NO FINAL DO CICLO. AS ETAPAS 1, 2, 3 E 4 ESTÃO DESCRITAS NO TEXTO.	31
FIGURA 15: FORMAÇÃO DA LIGAÇÃO C-C NO FINAL DO CICLO OXI-REDUTIVO, AUXILIADA PELA INTERAÇÃO ENTRE AS ARILAS.	34
FIGURA 16: ROTA DE SÍNTESE PARA OBTENÇÃO DOS MONÔMEROS BIPBR E HDBORALQ PARA PREPARAÇÃO DO POLÍMERO LAPPS 26 PELA ROTA DE ACOPLAMENTO SUZUK-MIYURA.....	39
FIGURA 17: ESQUEMA DE SÍNTESE DO COMPOSTO HDBR , A PARTIR DA HIDROQUINONA...	47
FIGURA 18: ESPECTROS DE FTIR EM PASTILHA DE KBR DOS COMPOSTOS HIDROQUINONA (QUADRADO) E HDBR (BOLA). A HIDROQUINONA É O REAGENTE DE PARTIDA NA FIGURA 17.	48
FIGURA 19: ESPETRO DE RMN ¹ H DO COMPOSTO HDBR EM DMSO-D E SEM TMS (A). ESPETRO DE RMN ¹³ C DO COMPOSTO HDBR EM DMSO-D E SEM TMS (B).....	49
FIGURA 20: ESQUEMA DE SÍNTESE DO COMPOSTO HDBRALQ	50
FIGURA 21: ESPECTROS DE FTIR EM PASTILHA DE KBR DOS COMPOSTOS HDBR (QUADRADO) E HDBRALQ (BOLA).....	50
FIGURA 22: ESPECTRO DE RMN ¹ H DO COMPOSTO HDBRALQ EM CDCL ₃ , PADRÃO INTERNO TMS (A) . ESPECTRO DE RMN ¹³ C DO COMPOSTO HDBRALQ EM CDCL ₃ , PADRÃO INTERNO TMS (B)	51
FIGURA 23: ESQUEMA DE SÍNTESE DO COMPOSTO HDBORALQ , ONDE AR-BR É UM HALETO AROMÁTICO.....	52
FIGURA 24: ESPECTROS DE FTIR EM PASTILHA DE KBR DOS COMPOSTOS HDBRALQ (BOLA) E HDBORALQ (QUADRADO).	53
FIGURA 25: ESPECTRO DE RMN ¹ H DO COMPOSTO HDBORALQ EM DMSO-D (A). ESPECTRO DE RMN ¹³ C DO COMPOSTO HDBORALQ EM DMSO-D (B).....	54
FIGURA 26: ESQUEMA DE SÍNTESE DO COMPOSTO BIPBR	55

FIGURA 27: ESPECTRO DE FTIR EM PASTILHA DE KBR DO COMPOSTO BIPBR	55
FIGURA 28: ESPECTRO DE RMN ^1H DO COMPOSTO BIPBR EM $\text{CHCl}_3\text{-D}$ (A). ESPECTRO DE RMN ^{13}C DO COMPOSTO BIPBR EM $\text{CHCl}_3\text{-D}$ (B).....	56
FIGURA 29: FTIR EM PASTILHAS DE KBR, PARA AS QUATRO REAÇÕES DE LAPPS 26	58
FIGURA 30: ESPECTROS DE RMN ^1H DO COMPOSTO LAPPS 26 EM $\text{CHCl}_3\text{-D}$ E TMS COMO PADRÃO INTERNO (A). ESPECTROS DE RMN ^{13}C DO COMPOSTO LAPPS 26 EM $\text{CHCl}_3\text{-D}$ E TMS COMO PADRÃO INTERNO (B). A ESTRUTURA DO MERO E SEUS RESPECTIVOS PICOS TAMBÉM SÃO APRESENTADOS.....	59
FIGURA 31: TGA DAS QUATRO REAÇÕES (A). DSC PARA A 1ª REAÇÃO (B).....	60
FIGURA 32: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO LAPPS 26 EM PÓ.....	61
FIGURA 33: ESPECTRO DE XPS DE LAPPS 26 NA FORMA DE FILME.....	62
FIGURA 34: ESPECTROS DE ABSORÇÃO EM CHCl_3 (A) E EM TOLUENO (B). CURVAS CONCENTRAÇÃO VERSUS ABSORÇÃO (LEI DE BEER-LAMBERT) PARA O CHCl_3 (C) E TOLUENO (D). AS CONCENTRAÇÕES DE CADA CURVA EM (A) E (B) ESTÃO MOSTRADAS EM (C) E (D), RESPECTIVAMENTE.	63
FIGURA 35: ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA DO LAPPS 26 , EM SOLUÇÃO DE CHCl_3 E TOLUENO. CONCENTRAÇÃO $10^{-5} \text{ MOL.L}^{-1}$	64
FIGURA 36: IMAGENS OBTIDAS EM STREAK CAMERA DAS MEDIDAS DE τ PARA AS SOLUÇÕES TOLUENO AERADAS ((A) $10^{-3} \text{ MOL.L}^{-1}$, (B) $10^{-4} \text{ MOL.L}^{-1}$, (C) $10^{-5} \text{ MOL.L}^{-1}$) E DESAERADAS ((D) $10^{-3} \text{ MOL.L}^{-1}$, (E) $10^{-4} \text{ MOL.L}^{-1}$, (F) $10^{-5} \text{ MOL.L}^{-1}$).	65
FIGURA 37: ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA OBTIDOS EM STREAK CAMERA PARA SOLUÇÕES DE TOLUENO AERADAS (A) E DESAERADAS (B). CURVAS DE DECAIMENTO PARA SOLUÇÕES DE TOLUENO AERADAS (C) E DESAERADAS (D), AMBAS $10^{-5} \text{ MOL.L}^{-1}$	66
FIGURA 38: IMAGENS OBTIDAS EM STREAK CAMERA DAS MEDIDAS DE τ PARA AS SOLUÇÕES CHCl_3 AERADAS ((A) $10^{-3} \text{ MOL.L}^{-1}$, (B) $10^{-4} \text{ MOL.L}^{-1}$, (C) $10^{-5} \text{ MOL.L}^{-1}$) E DESAERADAS ((D) $10^{-3} \text{ MOL.L}^{-1}$, (E) $10^{-4} \text{ MOL.L}^{-1}$, (F) $10^{-5} \text{ MOL.L}^{-1}$).	67
FIGURA 39: ESPECTROS DE EMISSÃO RESOLVIDOS NO TEMPO, PARA SOLUÇÕES DE CHCl_3 AERADAS (A) E DESAERADAS (B). CURVAS DE TEMPO DE DECAIMENTO PARA SOLUÇÕES DE CHCl_3 AERADAS (C) E DESAERADAS (D), $10^{-5} \text{ MOL.L}^{-1}$	68
FIGURA 40: REPRESENTAÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE AS CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL TICT E LE NUM MEIO POLAR E APOLAR. ΔE_1 É A BARREIRA DE ENERGIA ENTRE LE E TICT.	71
FIGURA 41: ESQUEMA ILUSTRATIVO DAS BARREIRAS DE ENERGIA ENVOLVIDAS NA FORMAÇÃO DOS ESTADOS TICT E LE EM LAPPS 26 , ONDE FL É FLUORESCÊNCIA	

E E E EF SÃO OS ESTADOS EXCITADO E FUNDAMENTAL, RESPECTIVAMENTE (A). AO LADO SÃO APRESENTADAS DUAS ESTRUTURAS DE UMA UNIDADE REPETITIVA DE LAPPS 26 COM AS DUAS POSSÍVEIS CONFORMAÇÕES (B).	72
FIGURA 42: ESQUEMA ILUSTRATIVO DE COMO FORAM COLETADOS OS ESPECTROS DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA VARIANDO O TEMPO E A INTENSIDADE DE EXCITAÇÃO.....	74
FIGURA 43: VARIAÇÃO DO PERFIL DA FLUORESCÊNCIA COM O TEMPO, NO FORMATO 2D, PARA AS INTENSIDADES DE EXCITAÇÃO: (A) 10 μ W, (B) 20 μ W, (C) 50 μ W E (D) 100 μ W. EM FORMATO 3D FORMATO: (E) 20 μ W E (F) 100 μ W. AS AMOSTRAS FORAM DESAERADAS, TODAS SÃO EM CHCL ₃ E 10 ⁻⁵ MOL.L ⁻¹ . λ_{EXC} 385 NM.	76
FIGURA 44: COORDENADAS CIE (X,Y) PARA OS ESPECTROS DA FIGURA 43E. AS COORDENADAS MOSTRAM A VARIAÇÃO DA COR DURANTE O TEMPO DA MEDIDA.	77
FIGURA 45: DEPENDÊNCIA TEMPORAL DOS ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA. DECRESCIMENTO DA INTENSIDADE DE EMISSÃO DO AZUL (CENTRADA EM 445 NM) EM DIFERENTES INTENSIDADES DE EXCITAÇÃO (10 ⁻⁵ MOL.L ⁻¹ EM CHCL ₃).....	78
FIGURA 46: VARIAÇÃO DO TEMPO $t^{1/e}$ COM A INTENSIDADE DE EXCITAÇÃO. SOLUÇÕES DESAERADAS, CHCL ₃ , 10 ⁻⁵ MOL.L ⁻¹ ($t^{1/e}$ É O TEMPO ONDE A INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA CENTRADA EM 445 NM DIMINUI EM 1/e).	79
FIGURA 47: VARIAÇÃO DA INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA PARA OS ESTADOS LE E TICT EM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO E A INTENSIDADE DE EXCITAÇÃO: N1 = 1 X 10 ⁻⁵ MOL.L ⁻¹ , N2 = 2 X 10 ⁻⁵ MOL.L ⁻¹ , N3 = 5 X 10 ⁻⁵ MOL.L ⁻¹ E N4 = 10 X 10 ⁻⁵ MOL.L ⁻¹ (VER TABELA 5).....	81
FIGURA 48: VARIAÇÃO DAS EMISSÕES DOS ESTADOS LE E TICT COM A POLARIDADE: N5 = 0 % CHCL ₃ , N6 = 10 % CHCL ₃ , N7 = 20 % CHCL ₃ E N8 = 50 % CHCL ₃ (VER TABELA 5).82	
FIGURA 49: EFEITO DA PRESENÇA DE O ₂ NAS SOLUÇÕES SOBRE A INTENSIDADE DE EXCITAÇÃO.....	83
FIGURA 50: EFEITO DO AUMENTO DA TEMPERATURA NO ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA EM SOLUÇÃO, MOSTRANO O AUMENTO DA INTENSIDADE DO PICO DE EMISSÃO NO AZUL CONFORME AUMENTA-SE A TEMPERATURA (A). VARIAÇÃO DAS COORDENADAS CIE (X,Y) COM O TEMPO E TEMPERATURA (B).	86
FIGURA 51: ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA COM PULSO EM 407 NM E 100 μ W DE INTENSIDADE DE EXCITAÇÃO (A); ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA COM PULSO EM 407 NM E 10 mW DE INTENSIDADE DE EXCITAÇÃO (B). SOLUÇÕES 10 ⁻⁵ MOL.L ⁻¹ E SEM O ₂	88

FIGURA 52: ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA EM TOLUENO E CHCL₃ (10^{-5} MOL.L⁻¹) PARA A SEGUNDA BATELADA DE **LAPPS 26**, PULSO EM 407 NM E 100 μ W DE INTENSIDADE.

..... 89

FIGURA 53: ESPECTROS DE EMISSÃO (AUTOFLUORESCÊNCIA) OBTIDOS PARA O TOLUENO **(A)** E CHCL₃ **(B)**, PARA INTENSIDADE EXCITAÇÃO DE 1 mW. AMBOS OS ESPECTROS SÃO COMPARADOS COM A EMISSÃO DO **LAPPS 26**, EXCITADO COM A MESMA INTENSIDADE..... 90

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: ESTRUTURA DOS PRIMEIROS POLÍMEROS π -CONJUGADOS SINTETIZADOS PARA ESTUDO DAS PROPRIEDADES SEMICONDUTORAS/CONDUTORAS E SEUS RESPECTIVOS NOMES E CONDUTIVIDADES.....	2
TABELA 2: TEMPOS DE VIDA (τ) ASSOCIADOS AOS PROCESSOS FOTOFÍSICOS PRESENTES NA FIGURA 8. EM R_V , O ÍNDICE Y INDICA DIFERENTES ESTADOS VIBRACIONAIS, ONDE O MÍNIMO VALOR É ZERO.	20
TABELA 3: RESULTADOS DE ANÁLISE DE GPC E CONVERSÃO OBTIDOS PARA AS TRÊS PRIMEIRAS REAÇÕES. PARA A QUARTA REAÇÃO NÃO FOI POSSÍVEL AVALIAR OS VALORES DE MASSA MOLAR DEVIDO À BAIXA SOLUBILIDADE.....	57
TABELA 4: DADOS DE TEMPO DE VIDA (τ) PARA SOLUÇÕES DE CHCl_3 DESAERADAS E NÃO DESAERADAS: (A) PICO EM 437 NM; (B) PICO EM 445 NM; (C) PICO EM 540 NM; (D) NÃO FOI OBSERVADO PICO EM 540 NM PARA AS SOLUÇÕES DESAERADAS DE CHCl_3 E $10^{-3} \text{ MOL.L}^{-1}$	66
TABELA 5: SOLUÇÕES DE TOLUENO/ CHCl_3 (N_n É O NÚMERO DA SOLUÇÃO, DE 1 A 8).	80
TABELA 6: VALORES DAS CONSTANTES DIELÉTRICAS DOS SOLVENTES UTILIZADOS NAS MEDIDAS APRESENTADAS NA FIGURA 50. A CONCENTRAÇÃO DE TODAS AS SOLUÇÕES FOI DE $1 \times 10^{-5} \text{ MOL.L}^{-1}$	87

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

δ	-	Deformação angular em FTIR e deslocamento químico em RMN de ^1H e ^{13}C
σ	-	Orbital sigma ligante
π	-	Orbital pi ligante
π^*	-	Orbital pi antiligante
λ	-	Comprimento de onda
λ_{max}	-	Comprimento de onda máximo
τ	-	Tempo de vida do estado eletronicamente excitado
Ψ	-	Função de onda
A	-	Aceitador de elétrons
AdOx	-	Adição Oxidativa
BipBr	-	5,5'-dibromo-2,2'-Bipiridina
$\text{CHCl}_3\text{-d}$	-	Clorofórmio deuterado
CIS	-	Conversão intersistema
CI	-	Conversão interna
D	-	Doador de elétrons
D*	-	Doador de energia no estado excitado
DMABN	-	Dimetilaminobenzenonitrila
DMSO-d	-	Dimetilsulfóxido deuterado
EE	-	Estado excitado
EF	-	Estado fundamental
EIRe	-	Eliminação Redutiva
Eox	-	Estado de oxidação
FTIR	-	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
HOMO	-	Orbital molecular ocupado de maior energia
HDBr	-	2,5-dibromo hidroquinona
HDBrAlq	-	2,5-dibromo-1,4-dihexiloxi-benzeno
HDBorAlq	-	1,4-bis-ácido borônico-2,5-dihexiloxibenzeno
LaPPS 26	-	Poli(5,5'-[2,2']-bipiridil-co- <i>alt</i> -2,5-dihexiloxi-1,4-phenyl <i>diii</i>)
LE	-	Estado de emissão local
OLED	-	Dispositivo emissor de luz orgânico
LUMO	-	Orbital molecular não ocupado de menor energia
OA	-	Orbital Atômico
OM	-	Orbital Molecular
R	-	Receptor de energia
RMN ^1H	-	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN ^{13}C	-	Ressonância magnética nuclear de carbono
S	-	Estado singleto
S_1	-	Primeiro estado singleto excitado
S_n	-	Estado singleto excitado
S_0	-	Estado singleto fundamental
SCOrg	-	Semicondutores orgânicos
T	-	Estado tripleto
T_1	-	Primeiro estado tripleto excitado
TE	-	Transferência de energia
TC	-	Transferência de carga
TIC	-	Transferência intramolecular de cargas
TICT	-	Transferência intramolecular de cargas por torção
TMS	-	Tetrametilsilano
UV-Vis	-	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	IV
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XIV
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XV
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Resumo Histórico	1
1.2 Aplicações e mercado mundial	4
1.3 Presente trabalho	5
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 Origem das propriedades opto-eletrônicas nos SCOrg	7
2.2 Processos fotofísicos em polímeros π -conjugados.....	12
2.2.1 A excitação ou absorção de energia.....	12
2.2.2 Regras de seleção	15
2.2.3 Processos unimoleculares	17
2.2.4 Processos bimoleculares	20
2.2.5 Processos de transferência de carga	23
2.3 Relação estrutura/propriedade em polímeros π -conjugados.....	26
2.4 Síntese de polímeros π -conjugados.....	28
2.4.1 Rota de Suzuki-Miyaura.....	29
3 OBJETIVOS	35
3.1 Objetivos gerais.....	35
3.2 Objetivos específicos	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 Reagentes e solventes.....	36
4.1.1 Reagentes e/ou solventes utilizados como recebidos.....	36
4.1.2 Reagentes e solventes que sofreram tratamento antes de usados	36

4.2 Equipamentos	37
4.3 Reações e condições experimentais	39
4.3.1 Procedimento de síntese de HDBr	40
4.3.2 Procedimento de síntese de HDBrAlq	41
4.3.3 Procedimento de síntese de HDBorAlq	41
4.3.4 Procedimento de síntese de BipBr	42
4.3.5 Procedimento de síntese de LaPPS 26	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1 Síntese e caracterização dos intermediários e monômeros	47
5.1.1 Síntese e caracterização de HDBr.....	47
5.1.2 Síntese e caracterização HDBrAlq	49
5.1.3 Síntese e caracterização HDBorAlq	52
5.1.4 Síntese e caracterização BipBr.....	54
5.2 Síntese e caracterização estrutural do LaPPS 26	56
5.3 Caracterização fotofísica do LaPPS 26	62
5.3.1 Absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência	62
5.3.2 Tempos de vida do estado eletronicamente excitado (τ)	64
5.3.3 Fluorescência versus intensidade de excitação	73
5.3.4 Influência de outros parâmetros	85
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES.....	92
7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	94
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95
ANEXO 1	I
ANEXO 2.....	III
ANEXO 3.....	IV

1 INTRODUÇÃO

1.1 RESUMO HISTÓRICO

A famosa síntese da uréia realizada por Friedrich Wöhler no ano de 1828 foi um marco para a ciência por ter derrubado a teoria da força vital proposta por Berzelius, mestre do próprio Wöhler [1]. Esse fato é considerado o nascimento da química orgânica e ocorreu a quase duzentos anos atrás. No entanto, a ciência dos polímeros como a conhecemos hoje só surgiu aproximadamente cem anos depois, quando em 1922 seus fundamentos foram lançados por Hermann Staudinger. Até esse ano o que se tinha eram relatos sobre determinados tipos de materiais, mas foi Staudinger quem os organizou e é o responsável por dar uma face mais científica a essa área da química orgânica [2].

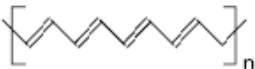
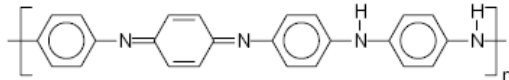
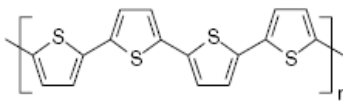

Os materiais poliméricos não possuíam um alto valor agregado e eram considerados uma *commodity* até mais ou menos a década de 1950, onde as aplicações se resumiam basicamente à produção em larga escala nas indústrias, principalmente depois do desenvolvimento dos catalisadores Zigler-Natta [3]. Isso mudou drasticamente com o surgimento da pesquisa e desenvolvimento de materiais para utilização na área aeroespacial e militar (devido à guerra fria) durante as décadas de 1950 e 1960, principalmente para utilização em células fotovoltaicas, onde materiais inorgânicos eram, e ainda são, a melhor alternativa. O primeiro módulo para a produção de energia elétrica a partir de energia solar foi produzido em 1954 pelo laboratório Bell, nessa época apenas como objeto de curiosidade.

Embora existam relatos mostrando que a fotocondutividade do antraceno tenha sido descoberta já em 1906, foi somente a partir da década de 1950-60 que o estudo sistemático das propriedades optoeletrônicas dos orgânicos realmente teve início [4]. É de conhecimento geral que materiais poliméricos eram considerados isolantes elétricos (e.g. polietileno) e apresentavam uma baixa estabilidade térmica comparados aos inorgânicos. Uma alternativa apresentada para melhorar as propriedades termo/mecânicas e, assim, utilizá-los na indústria aeroespacial e

militar, foi a utilização de estruturas π -conjugadas. Os primeiros resultados mostraram uma melhora nas propriedades, além de uma condutividade elétrica superior ao esperado, o que intrigou os cientistas da época. Os estudos sobre a condutividade elétrica do polipirrol [5] são dessa época, considerada como o surgimento dos semicondutores orgânicos (SCOrg).

Na década de 1960 surgiram vários estudos sistemáticos sobre condutividade elétrica em orgânicos, como o famoso artigo de Weiss e col. citado acima [5], mas foi somente a partir da década de 1970 que as pesquisas realmente tomaram outra dimensão, devido à descoberta das propriedades condutoras do poliacetileno [6]. Os cientistas responsáveis por aquele trabalho, Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa, foram agraciados com prêmio Nobel em química no ano de 2000 [7,8,9]. Na Tabela 1 são apresentadas algumas das primeiras estruturas poliméricas π -conjugadas que foram investigadas.

TABELA 1: ESTRUTURA DOS PRIMEIROS POLÍMEROS π -CONJUGADOS SINTETIZADOS PARA ESTUDO DAS PROPRIEDADES SEMICONDUTORAS/CONDUTORAS E SEUS RESPECTIVOS NOMES E CONDUTIVIDADES.

Estrutura do Polímero	Nome	Condutividade, S.cm ⁻¹
	Poliacetileno	10 ³ a 10 ⁶
	Polianilina	10 a 10 ³
	Politiofeno	200
	Poli(vinileno-fenileno)	1

FONTE: DE PAOLI E COL. (2000) [10].

Essa descoberta foi realmente importantíssima, já que os primeiros resultados obtidos com o poliacetileno (primeiramente sintetizado por Giulio Natta e col. em 1958 e repetido posteriormente utilizando outra técnica [7]) mostravam condutividade entre 10⁻¹³ S.cm⁻¹ e 10⁻³ S.cm⁻¹ passando para até aproximadamente 10⁵ S.cm⁻¹ a partir de 1977 (poliacetileno dopado com iodo), ou seja, um salto de dezessete ordens de grandeza, dependendo somente da rota sintética e das

condições experimentais para o preparo das amostras a serem analisadas, em particular o processo de dopagem.

A Figura 1 mostra uma estatística dos artigos publicados nos últimos 50 anos sobre o assunto SCOrg [11]. No ano de 1991 observa-se um salto para 2071 artigos publicados, ante os 93 em 1977 (ano da publicação dos resultados referentes ao poliacetileno), e tal aumento pode ser creditado a outros dois estudos, além do já citado sobre o poliacetileno: um por Tang e Van Slyke em 1987 [12] e o outro por Burroughes e col. três anos mais tarde [13]. Estes grupos de pesquisa mostraram que era possível obter condutividade e luminescência a partir de matrizes orgânicas (de preparo e manuseio mais simples do que os inorgânicos em uso até então). O aumento de 22 vezes no número de artigos entre 1977 e 1990 reflete o interesse naqueles novos materiais, chamados então de “metais sintéticos”.

No entanto, já no ano seguinte (1992) observa-se uma diminuição abrupta na produção científica em SCOrg, justificada pelos primeiros resultados obtidos a partir destes materiais (que mostraram ser inferiores quando comparados aos inorgânicos) além da descoberta dos nanotubos de carbono em 1991 (compostos com excelentes propriedades elétricas e térmicas muito superiores aos SCOrg convencionais), que também tiveram forte influência nesses números [14].

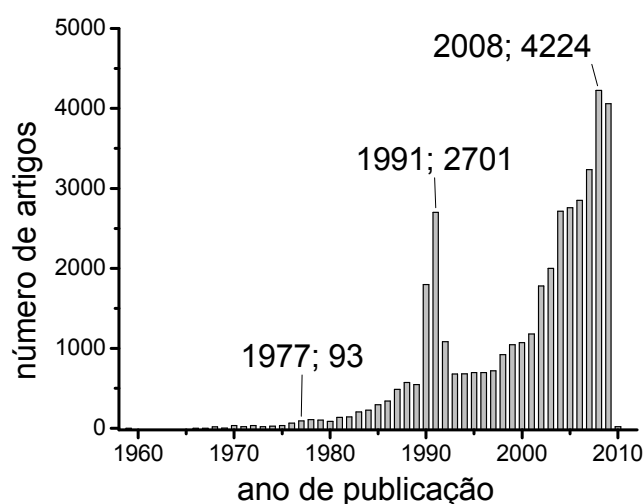


FIGURA 1: PRODUÇÃO CIENTÍFICA SOBRE OS SCORG NOS ÚLTIMOS 50 ANOS.

No ano de 1998 observa-se um novo aumento na produção científica, que se confirma nos anos posteriores. Nesse caso o crescimento é atribuído às notícias

sobre aquecimento global e a corrida por novas fontes de energia. Assim, depois de duas décadas de desenvolvimento e dos mais de quarenta mil (40.000) artigos publicados até hoje é possível encontrar aplicações em várias áreas, envolvendo tanto compostos orgânicos moleculares quanto poliméricos, mostrando que os SCOrg são uma alternativa viável para a área de materiais eletrônicos.

Apesar do número de artigos ser grande, ainda há desafios a serem ultrapassados, principalmente quando se fala na determinação de centros emissivos em estruturas orgânicas poliméricas. A cada ano surgem novas idéias, alternativas de análise, etc, na tentativa de desvendar e entender esse fenômeno.

1.2 APLICAÇÕES E MERCADO MUNDIAL

A aplicação destes compostos para a construção de OLEDs (do inglês, *organic light emitting diode* [15]) já tem produtos nas prateleiras das lojas como a Sony XEL-1-11 OLED-TV, primeiramente apresentada numa feira de eletrônicos nos Estados Unidos em 2008 [16]. No mesmo evento, a Samsung apresentou um *laptop* com monitor OLED que, segundo a empresa, proporciona um contraste vinte vezes melhor que monitores de cristal líquido. Bem antes disso, em 2003, a Kodak já tinha lançado uma câmera fotográfica digital (EasyShare LS633) onde o visor era feito com tecnologia OLED.

A produção de painéis fotovoltaicos a partir de materiais poliméricos e moleculares cresceu muito nos últimos anos [17], devido principalmente ao grau de pureza do silício cristalino exigido nas células a base deste composto (de até 99,9999 % de pureza) [18], o que encarece o painel e indiretamente induz a procura por novos materiais e métodos de construção. Os chamados painéis híbridos, parte orgânico (normalmente um polímero conjugado) e parte inorgânico (usualmente nanopartículas de semicondutores inorgânicos), são os que apresentam melhores resultados até o momento [19]. Ainda não se produzem células comerciais a partir de materiais orgânicos devido ao baixo rendimento comparado aos inorgânicos, mas já há resultados de testes em laboratório apresentando eficiências da ordem de 10

% de conversão em energia elétrica, o que já é o suficiente para justificar a construção de uma planta industrial para tais produtos [20].

Além da fabricação de displays finos (monitores de TV, celulares, etc.) e de células fotovoltaicas orgânicas, há uma grande variedade de aplicações para polímeros conjugados, tais como sensores químicos [21,22,23] e biológicos [24,25], entre outras.

O mercado mundial está tomado por quase todas as grandes empresas de tecnologia, tais como Sony, Samsung, IBM, Kodak, HP, Xerox, Motorola, Pioneer, Philips, Dow, LG, entre outras. Há centros de pesquisa espalhados por todo o mundo, inclusive no Brasil. O mercado mundial é dominado por Ásia, Europa e América do Norte, e embora o Brasil tenha mão-de-obra especializada, nossos empresários ainda não enxergaram esse nicho de oportunidades.

Consultando sítios especializados no assunto pode-se ter uma estimativa, mesmo que grosseira, do mercado esperado para essa tecnologia num futuro próximo. Se considerarmos somente a produção de displays orgânicos como viável, a previsão é de que, até o ano de 2016, sejam injetados mais de US\$ 30 bilhões na economia, entre investimentos em pesquisa e mercado consumidor. Outros estudos mostram um possível cenário até 2027, onde os OLEDs ocupam uma faixa de 20 % do mercado. Nessas condições, entre 2010 e 2027 é possível que a injeção de recursos alcance aproximadamente US\$ 1 trilhão, considerando consumo e investimentos em pesquisa e desenvolvimento.

1.3 PRESENTE TRABALHO

Levando-se em consideração as previsões de mercado, que mostram bons negócios no futuro, e os desafios que ainda existem, o atual trabalho apresenta a síntese de um copolímero contendo unidades 2,2'-bipiridina para o estudo das propriedades fotofísicas do material, na tentativa de correlacionar a microestrutura molecular com tais propriedades. A Figura 2 mostra a estrutura do copolímero estudado nessa Tese, o **LaPPS 26**.

A estrutura do **LaPPS 26** é composta de grupos aceitadores (2,2'-bipiridina) e doadores (alcóxi-fenileno) de elétrons. De acordo com a literatura, tais estruturas apresentam melhores propriedades opto eletrônicas e mecânicas, conforme será apresentado na revisão bibliográfica. Além disso, a estrutura possui o grupo 2,2'-bipiridina, conhecido como agente quelante na química inorgânica, o que abre mais possibilidades de estudo no futuro.

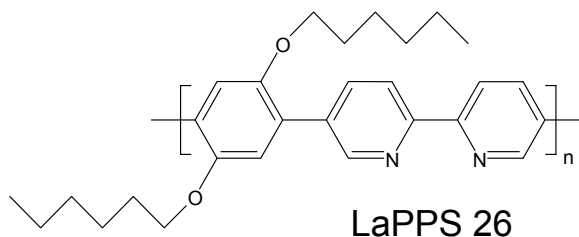


FIGURA 2: ESTRUTURA DO POLI(5,5'-[2,2']-BIPIRIDIL-CO-ALT-2,5-DIHEXILOXI-1,4-PHENYLDIIL) (**LAPPS 26**).

A seguir, será feita uma revisão bibliográfica sobre origem das propriedades opto-eletrônicas dos semicondutores orgânicos, uma breve discussão sobre a correlação entre estrutura e propriedades, assim como a descrição da rota de síntese escolhida para a produção do **LaPPS 26**. Além disso, serão apresentados os procedimentos experimentais e as caracterizações estruturais dos monômeros e do copolímero. Por fim, apresento os resultados obtidos, as discussões e as conclusões encontradas, além de sugestões de possíveis trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ORIGEM DAS PROPRIEDADES OPTO-ELETRÔNICAS NOS SCOrg

As propriedades elétricas dos SCOrg derivam-se da formação de ligações do tipo pi e sigma (π e σ , respectivamente) alternadas entre átomos de carbono, tal como as que existem em moléculas de butadieno e benzeno [26]. O estudo de como se formam essas ligações químicas nos leva a compreender o porquê da existência das propriedades optoeletrônicas nos SCOrg. A Figura 3 traz um esquema que mostra a formação dos dois tipos de ligação mencionados.

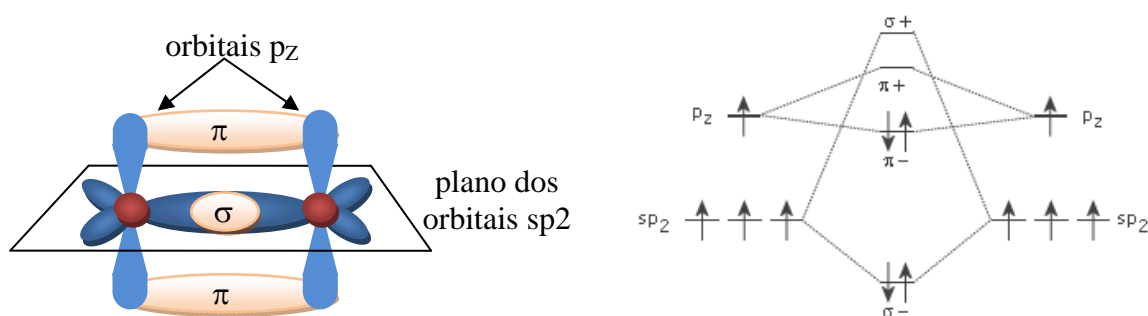


FIGURA 3: ESQUEMA DA FORMAÇÃO DAS LIGAÇÕES π E σ , ATRAVÉS DE DOIS ÁTOMOS DE CARBONO COM HIBRIDIZAÇÃO sp^2 .

As ligações π são mais fracas que as σ devido à menor sobreposição dos orbitais atômicos (OA) do tipo p em comparação aos OA do tipo s, durante a formação dos respectivos orbitais moleculares (OM) π e σ . No caso da formação da ligação do tipo π a sobreposição dos orbitais p ocorre lateralmente, enquanto que naquela do tipo σ a sobreposição ocorre no eixo internuclear (ver Figura 3, lembrando que orbitais p também podem formar ligação do tipo σ [26]). A diferença de energia entre os OM ligante (π) e antiligante (π^*) numa ligação π é inferior àquela da ligação σ , e por essa razão, as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ precisam de menos energia para ocorrer em comparação com as transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$.

A nomenclatura encontrada nos livros para esses orbitais mais afastados é HOMO (do inglês *highest occupied molecular orbital*), para o orbital molecular

ocupado de maior energia, e LUMO (do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*), para o orbital molecular desocupado de menor energia. A diferença de energia entre HOMO e LUMO é conhecida como *gap* (lacuna em inglês, numa tradução livre). Em compostos contendo somente ligações do tipo σ (onde o HOMO = σ e LUMO = σ^*) o *gap* será grande, mas naqueles contendo ligações π (onde o HOMO = π e LUMO = π^*) o *gap* dependerá de como essas ligações estiverem dispostas. No caso do benzeno, por exemplo, a energia do sistema será menor graças à estabilização da molécula [26]. Esta estabilidade adicional é explicada pela deslocalização das duplas ligações formadas pelos orbitais p_z dos átomos de carbono por toda o anel [27]. Dessa forma, um sistema π -conjugado cíclico, tal como benzeno, é mais estável que um sistema π -conjugado acíclico, tal como butadieno, pois a energia de estabilização no primeiro é maior que no segundo. Além disso, com o aumento da deslocalização, menor será a energia relativa ao *gap*, o qual pode alcançar, em muitos casos, a região do visível no espectro eletromagnético.

De acordo com a literatura, uma banda de energia é formada a partir da combinação linear de um número N de OAs, formando N OM's, que estarão uniformemente espalhados por uma faixa de energia, que será finita quando N tender ao infinito [28]. Considerando uma cadeia longa de átomos de carbono (um polímero, por exemplo), teremos um sistema com N ligações do tipo π que estarão deslocalizadas ao longo dessa cadeia, formando uma banda de energia. As bandas formadas pelos orbitais mais afastados do núcleo recebem o nome de banda de valência (BV, formada a partir dos orbitais ligantes, ou os HOMOs) e banda de condução (BC, formada a partir dos orbitais antiligantes, ou os LUMOs), conforme mostra a Figura 4.

Importante ressaltar que o tamanho do *gap* (mostrado em azul claro na Figura 4) diminui conforme aumenta o número de átomos, até assumir um valor constante. Considerando-se as propriedades elétricas do material, o *gap* entre as BV e BC pode gerar três comportamentos distintos: em termos de energia quando o *gap* é maior que 5 eV o sólido é considerado um isolante, entre 1 eV e 5 eVs é semicondutor e quando há a sobreposição das bandas BV e BC, ou seja, *gap* zero, temos um sólido condutor [28].

No caso dos SCOrg o *gap* se encontra entre 1 eV e 5 eV, dentro da considerada faixa de *gap* dos semicondutores e situada na faixa do ultravioleta próximo / visível / infravermelho próximo do espectro eletromagnético. É comum encontrarmos ambos os conceitos, de BV/BC e HOMO/LUMO, misturados, mas é importante ressaltar que o conceito HOMO/LUMO é usado pra moléculas enquanto que BV e BC é para sólidos.

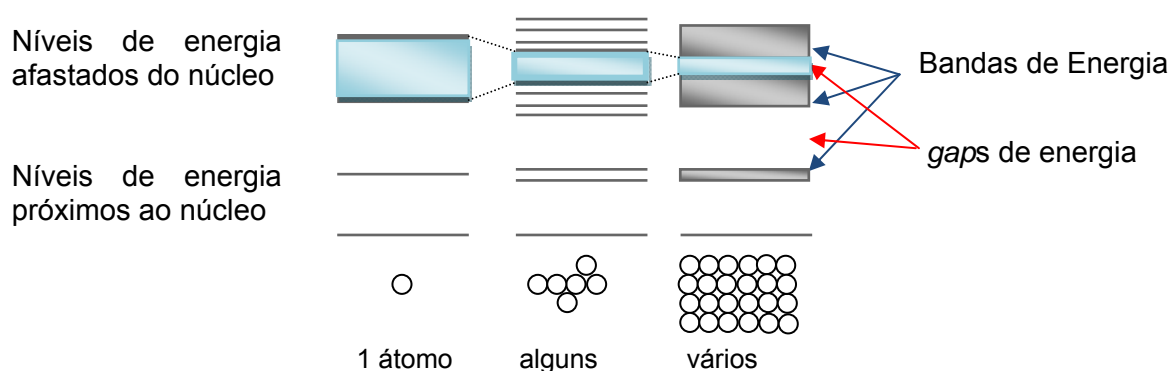


FIGURA 4: FORMAÇÃO DE UMA BANDA DE ENERGIA EM SÓLIDOS A PARTIR DA COMBINAÇÃO DE N ORBITAIS ATÔMICOS.

Tomando-se uma molécula orgânica π -conjugada qualquer, poder-se-ia imaginar que o sistema π -conjugado se estenderia infinitamente, onde o elétron estaria livre para trafegar por toda a extensão da conjugação (ver Figura 5a). No entanto, essa conjugação é interrompida devido a torções existentes nas ligações químicas entre os segmentos π -conjugados (ver Figura 5b).

Essas torções são ocasionadas por impedimentos estéricos e efeitos de Jahn Teller de 2º ordem (esse é a nomenclatura encontrada para moléculas, para sólidos o fenômeno é chamado de distorção de Peierls), que tiram a macromolécula da geometria planar [26,29]. O ângulo de ligação resultante, ou diedro, regula as interações inter e intramolecular no sistema π -conjugado, o que será discutido com mais detalhes em seguida. Isso faz com que o elétron fique confinado num determinado espaço ao longo da molécula, não sendo deslocalizado por toda a extensão do sistema π -conjugado. A este espaço onde o elétron fica confinado dá-se o nome de comprimento de conjugação efetivo.

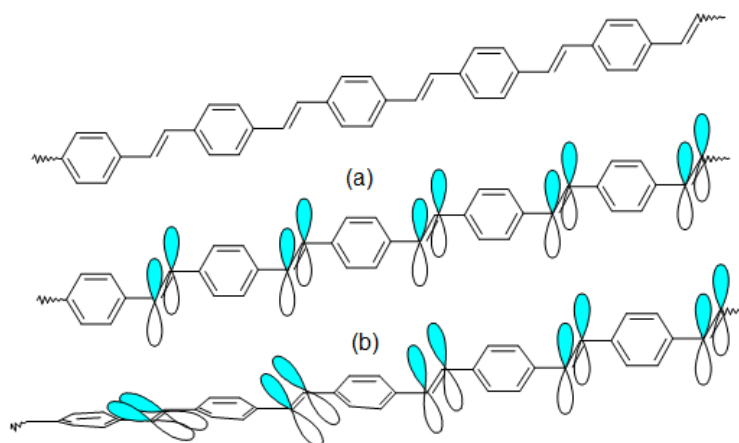


FIGURA 5: ESQUEMA DE UM SISTEMA π -CONJUGADO IDEAL (A) E REAL (B), A PARTIR DE UM SISTEMA VINILENO-FENILENO. NÃO FORAM MOSTRADOS TODOS OS ORBITAIS π PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO DA IDÉIA DE QUEBRA DE CONJUGAÇÃO.

Num polímero, podem-se encontrar duas maneiras de um sistema π -conjugado estar presente na cadeia, conforme ilustra a Figura 6: **Conjugação estendida** ao longo da cadeia principal (Figura 6a), ou, **Conjugação confinada** em segmentos na cadeia principal (Figura 6b) e/ou na cadeia lateral (Figura 6c).

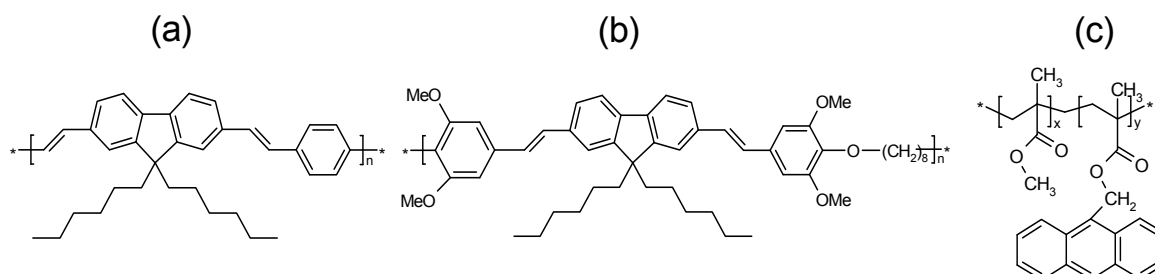


FIGURA 6: ESTRUTURAS QUÍMICAS DE POLÍMERO TOTALMENTE CONJUGADO (A) [30]; POLÍMERO COM CONJUGAÇÃO CONFINADA NA CADEIA PRINCIPAL (B) [30,31]; POLÍMERO COM CONJUGAÇÃO CONFINADA NA CADEIA LATERAL (C) [32].

Dependendo do tipo de propriedade (elétrica, mecânica, óptica, etc) que se queira estudar pode-se optar por um ou outro sistema apresentado na Figura 6. Por exemplo, quando há conjugação estendida as propriedades eletrônicas (e.g. condutividade elétrica) ficam mais interessantes de serem analisadas, enquanto que num sistema confinado as propriedades fotofísicas (e.g. absorção e emissão de luz) são de maior interesse, já que o comprimento da conjugação efetivo é conhecido [33,34,35,36,37].

O controle do *gap* foi uma das primeiras vantagens observadas nos sistemas poliméricos π -conjugados, pois depende basicamente da estrutura química da molécula (que pode ser modificada) [38,39]. Além disso, tais materiais apresentam altos coeficientes de absorvidade molar na faixa entre 300 nm e 1200 nm, o que por si só já seria de alto interesse tecnológico e científico. Outra vantagem é que essas características podem ser facilmente avaliadas por espectroscopia na região do ultravioleta visível. Há outras vantagens dos orgânicos em relação aos inorgânicos além das já citadas, tais como:

- Facilidade no preparo de filmes em substratos flexíveis (já são produzidos painéis mostradores flexíveis em laboratório) e não-flexíveis utilizando técnicas mais baratas (e.g. *spin coating*, *doctor blading*, *screen printing*, *spray coating*) comparadas com as que são utilizadas em painéis solares a base de inorgânicos, por exemplo [15,40,41];
- A quantidade de material utilizado é muito pequena (a espessura dos filmes é da ordem de nanômetros, 10^{-9} m). A camada responsável pela produção da imagem na TV XEL-1 da Sony, produzida a partir de SCOrg, tem apenas 0,3 mm;
- A cor de emissão (assim como a de absorção citada acima) pode ser variada através de modificações estruturais que controlam o comprimento de conjugação efetivo da molécula.

Mas há também desvantagens no uso dos orgânicos. Duas delas, a baixa mobilidade de cargas (tanto positivas quanto negativas) e a baixa estabilidade térmica, ambas inferiores aos inorgânicos [42], são as mais importantes. Isto se reflete, por exemplo, no baixo desempenho das células fotovoltaicas a base de SCOrg, onde o tempo de vida útil fica abaixo dos 10 anos, além da conversão em energia elétrica ficar bem abaixo dos 15 % (tempo médio e eficiência média de uma célula convencional a base silício [18]). Essa baixa eficiência se deve principalmente à baixa mobilidade de cargas negativas nesses materiais. No entanto, estudos mostram que essa desvantagem pode ser contrabalanceada usando um bom transportador de elétrons [15].

Outra desvantagem é a degradação desses materiais na presença de luz (fenômeno conhecido como fotodegradação ou fotoxidação), de umidade ou ar.

Alguns compostos orgânicos quando em solução (e.g. rubreno) são facilmente oxidados devido à presença de oxigênio e luz [43,44]. Contudo, a fotodegradação nem sempre é indesejada, como no caso de sensores de radiação (e.g. UV e Raios-X) [45]. Assim, a caracterização desses materiais com relação à fotodegradação tem um papel importante na procura por aplicações para os SCOrg.

O número de artigos publicados a cada ano (Figura 1) mostra que ainda há muito a ser feito e desenvolvido nessa área [46], como desafios para a ciência e tecnologia dos polímeros até agora.

2.2 PROCESSOS FOTOFÍSICOS EM POLÍMEROS π -CONJUGADOS

A interação entre a luz e a matéria pode gerar vários processos que dependem basicamente da energia do fóton incidente. Contudo, não é do escopo dessa tese discutir todos os processos e, por esse motivo, somente serão apresentados os fundamentos do processo de absorção de energia (quando o fóton incidente tem energia igual à diferença de energia entre os dois estados, fundamental e excitado) e suas possíveis consequências, como a fluorescência.

2.2.1 A excitação ou absorção de energia

Antes da excitação, ou absorção de energia, os núcleos atômicos estão em equilíbrio e a molécula está no estado vibracional de menor energia do estado fundamental (EF), de acordo com a lei de distribuição de Boltzmann [35]. A energia total da molécula (E_t) no EF será a soma das energias rotacional (E_r), vibracional (E_v) e eletrônica (E_e). Da mesma forma, a energia total da molécula (E_t') no estado excitado (EE) será a soma de E_r' , E_v' e E_e' . Assim,

$$E_t = E_e + E_v + E_r \text{ (estado fundamental)} \quad (1)$$

$$E_t' = E_e' + E_v' + E_r' \text{ (estado excitado)} \quad (2)$$

A transição por absorção de energia pode ser definida como a diferença de energia entre os estados EF e EE (ou transição entre dois estados), portanto:

$$\Delta E_x = E_{x'} - E_x \quad (3)$$

onde $x = t, e, v$ ou r . A energia associada a cada transição possui os seguintes valores: $\Delta E_r \sim 10 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E_v \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta E_e \sim 30000 \text{ cm}^{-1}$ [33,34,35,36]. Nesse trabalho trataremos das transições vibrônicas, originadas de estados que envolvem energias eletrônicas e vibracionais (estados vibrônicos), que ocorrem na região do ultravioleta e visível. A energia de ΔE_r pode ser negligenciada nesse caso por ser muito pequena quando comparada às demais.

Portanto, as energias totais dos estados EF e EE (E_t e E_t' , respectivamente) podem ser descritas como a soma das energias vibracionais (E_v e E_v') e eletrônicas (E_e e E_e') de cada estado. Dessa forma, os estados vibrônicos EF e EE poderão ser expressos por uma função de onda (Ψ) que será resultado do produto das funções de onda eletrônica e vibracional. Essas Ψ s são a base da teoria mecanico-quântica para processos radiativos e não radiativos. Levando-se em consideração tais funções e valendo-se do fato que elétrons são muito mais leves que os núcleos atômicos (assim, uma transição eletrônica é muito mais rápida do que o movimento vibracional dos núcleos atômicos), os cientistas Max Born e Robert Oppenheimer propuseram a aproximação de Born-Oppenheimer.

O resultado matemático dessa aproximação mostra que o momento de transição vibrônico ($M_{EF \rightarrow EE}$) será igual ao produto do momento de transição eletrônico (M_e , o qual é independente do movimento do núcleo) pela integral da sobreposição vibracional ($S_{EF \rightarrow EE}$) das Ψ s eletrônica e vibracional dos estados EE e EF. Dessa forma,

$$M_{EF \rightarrow EE} = M_e \cdot S_{EF \rightarrow EE} \quad (4)$$

A equação (4) é a base do princípio de Franck-Condon, o qual discute sobre as probabilidades de uma dada transição eletrônica ocorrer. Esse princípio considera que o tempo da transição eletrônica ($\sim 10^{-15}$ segundos) é pequeno em relação ao movimento nuclear (movimento vibracional $\sim 10^{-12}$ segundos). Assim, a

transição mais provável (conhecida como transição de Franck-Condon) será aquela que não envolver mudanças nas coordenadas nucleares. Em termos mecanico-quânticos, tal transição ocorrerá quando houver a máxima sobreposição entre as Ψ s vibracionais nos estados EF e EE, que na equação (4) representa o valor máximo da integral $S_{EF \rightarrow EE}$ [33,34,35,36]. Como a configuração nuclear permanece constante durante a excitação, pode-se imaginar que a transição é representada por uma linha vertical unindo os dois estados, como mostrado no esquema da Figura 7 para uma molécula diatômica.

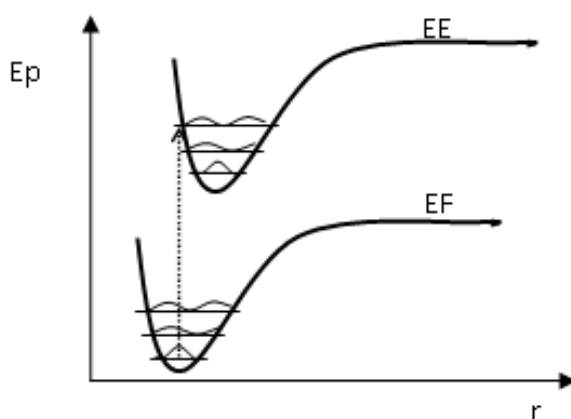


FIGURA 7: DIAGRAMA DE ENERGIA POTENCIAL (EP) *versus* DISTÂNCIA INTERNUCLEAR (R) PARA UMA MOLÉCULA DIATÔMICA, MOSTRANDO UMA TRANSIÇÃO VERTICAL ENTRE OS DOIS ESTADOS EF E EE.

A situação mais comum encontrada para moléculas orgânicas no EF é um estado singlete (S_0), onde os elétrons estão emparelhados, com spins contrários e ocupando estados de menor energia, devido ao princípio de Pauli [33,34,35,36]. Não havendo mudança no estado de spin durante o processo de absorção, o EE resultante será também um singlete (S_n , onde n pode ser um número natural). Normalmente um elétron é promovido para o S_1 ou S_2 durante a absorção, dependendo do comprimento de onda utilizado.

No caso dos SCOrg (poliméricos ou moleculares) a absorção de energia de maior interesse ocorre entre os orbitais π e π^* (transição $\pi \rightarrow \pi^*$). A energia referente a esse tipo de transição gira em torno de 1 a 5 eV (de 1200 a 300 nm, respectivamente), conforme já mencionado. Na Figura 8 temos o diagrama de Jablonski, que mostra os possíveis caminhos que uma molécula pode percorrer nos processos de excitação e desativação.

Os processos de desativação, ou canais de relaxação energéticos, podem ser agrupados em dois tipos básicos, unimoleculares e bimoleculares, os quais serão discutidos em detalhes a seguir.

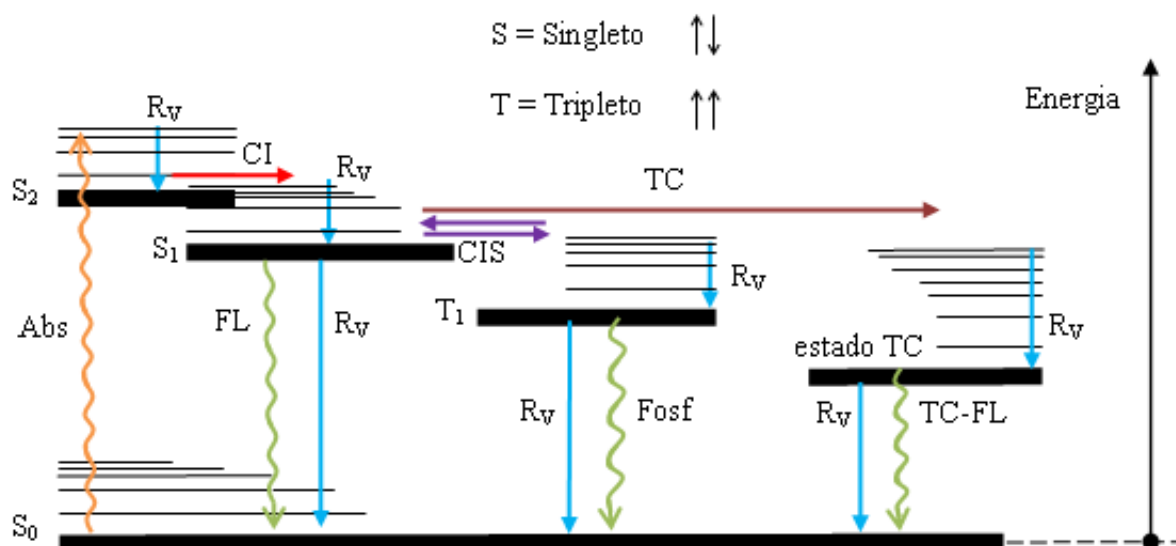


FIGURA 8: DIGRAMA DE JABLONSKI. ABS: ABSORÇÃO DE ENERGIA; CI: CONVERSÃO INTERNA; CIS: CRUZAMENTO INTERSISTEMA; FOSF: FOSFORESCÊNCIA; FL: FLUORESCÊNCIA; R_v: RELAXAÇÃO VIBRACIONAL; TC: ESTADO DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA; TC-FL: FLUORESCÊNCIA PELO ESTADO DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA. S: É ESTADO SINGLETE; T: ESTADO TRIPLETO; OS ÍNDICES (0, 1 E 2) SE REFEREM AOS ESTADOS FUNDAMENTAL E EXCITADO.

2.2.2 Regras de seleção

De acordo com a literatura [34], um estado eletrônico é caracterizado por suas propriedades: sua energia, sua multiplicidade e sua simetria. Levando-se em consideração tais características, nota-se que todas as transições entre esses estados seguem regras pré-estabelecidas, chamadas regras de seleção, que determinam se uma transição é permitida ou não [33,34,35,36].

Como dito anteriormente, quando um elétron presente num SCOrg (onde o EF em geral é um singlete) é excitado sem mudança de spin, o EE resultante é um singlete, mas quando houver mudança no spin o EE será um tripleto. Os termos

singlete e tripleto referem-se à multiplicidade de spin (M) dos estados eletrônicos [35] que, por definição, é:

$$M = 2S + 1 \quad (5)$$

onde S é o número quântico total de spin. Assim, quando $S = 1/2$, $M = 1$ (singlete, S) e quando $S = 1$, $M = 3$ (tripleto, T). A regra de seleção de multiplicidade ou de spin, diz que uma transição será permitida quando houver variação nula de M . Assim,

$$\Delta M = 0 \quad (6)$$

Portanto, uma transição intensa, ou permitida, é aquela onde não há mudança na orientação no spin do elétron. A equação (4) mostra que quanto maior for a sobreposição das Ψ vibracionais dos estados EF e EE mais intensa será uma transição. A literatura afirma que, embora as Ψ dos estados singlete e tripleto possuam uma pequena fração de estados tripleto e singlete [35,36], respectivamente, a sobreposição entre essas Ψ é muito pequena e, portanto, também será pequeno o valor da integral $S_{EF \rightarrow EE}$ na equação (4). Assim, uma transição eletrônica entre um estado de $M = 1$ para outro com $M = 3$, e vice-versa, será proibida (pouco permitida), enquanto que transições $S \rightarrow S$ ou $T \rightarrow T$ serão permitidas. Conforme veremos a seguir, o acoplamento spin-órbita tem um papel importante nesses processos [34,35].

A regra de seleção de simetria diz que uma transição de dipolo elétrico só será permitida quando houver um estado polarizado, isto é, quando os estados EF e EE formarem um dipolo elétrico associado a tal transição. Para tanto, tais estados devem ter diferentes simetrias. Um caso especial de regra de simetria é a regra de seleção de paridade, a qual diz que transições de dipolo elétrico entre estados de mesma paridade são proibidas [33,34,35,36].

Das regras citadas, a de spin é a mais importante para os hidrocarbonetos aromáticos. Quando tais compostos possuírem átomos pesados, tais como iodo ou bromo, ligados quimicamente à sua estrutura, ocorrerá uma relaxação dessa regra. Assim, embora uma transição seja proibida por uma regra isso não significa que ela não ocorrerá, mas sim que ela terá uma probabilidade muito baixa de ocorrer.

2.2.3 Processos unimoleculares

Processos fotofísicos unimoleculares ocorrem numa molécula isolada na fase vapor ou em soluções diluídas num meio transparente. Todos os processos discutidos nesse tópico irão considerar uma molécula isolada.

Após a absorção, já no EE, a molécula inicia um novo processo, voltando ao EF *via* mecanismos de desativação radiativos e/ou não radiativos. De acordo com Birks [35], tais mecanismos dependem de como os elétrons estão distribuídos no EE. De acordo com a literatura, um elétron no EE pode assumir duas formas:

1. Uma com spin antiparalelo ao elétron que permaneceu no EF (o EE nesse caso é um singleto, S_n),
2. Outra com spin paralelo ao elétron que permaneceu no EF (o EE nesse caso é um tripleto, T_n).

De acordo com a regra de Hund a configuração com o maior número de elétrons não emparelhados é a mais estável e, portanto, o estado T será mais estável que o seu estado S correspondente.

Como mencionado acima, um elétron é promovido para o primeiro EE (S_1) durante a absorção. Entretanto, nem todos os fótons que atingem a molécula possuem a mesma energia e transições para níveis mais altos que S_1 (S_n , onde n é 2, 3 ...) podem ocorrer. Estes estados mais energéticos possuem um tempo de vida muito curto e os elétrons presentes nesses níveis decaem rapidamente até o nível S_1 . Esse processo é conhecido com conversão interna (CI), uma transição isoenergética e sem a inversão do spin, ocorrendo com facilidade já que é permitida pela regra de spin ($\Delta M = 0$, tal como $S_2 \rightarrow S_1$).

A partir do momento em que o elétron atinge S_1 ele decai não radiativamente e perde energia por relaxação vibracional (R_v), com seguida liberação de calor para o meio, atingindo o nível vibrônico de energia mais baixa de S_1 . R_v é o principal processo de desativação não radiativo.

A volta do elétron ao nível S_0 pode ocorrer tanto via R_v como CI ambos os processos não radiativos, mas há a possibilidade do elétron voltar através de

processos radiativos (emitindo luz). A fluorescência, uma transição eletrônica entre os estados $S_1 \rightarrow S_0$ e, portanto, permitida pela regra de spin ($\Delta M = 0$), é um desses casos. É muito comum a existência de uma sobreposição entre os espectros de absorção e fluorescência, possibilitando a auto-absorção (efeito de filtro interno) de parte da emissão de fluorescência pela própria molécula.

A diferença entre os picos máximos (comprimento de onda) nos espectros de absorção e emissão é chamada de deslocamento Stokes (do inglês *Stokes shift*) [36]. Esse deslocamento é explicado pela diferente solvatação da molécula nos estados EF e EE, a qual depende do tempo de vida do EE, da fluidez do sistema, da polaridade dos estados, do solvente e da estrutura molecular do fluoróforo. De acordo com Christian Reichardt, o termo solvatação refere-se ao caso onde uma dada molécula de soluto está dissolvida e rodeada por uma casca de moléculas de solvente, as quais têm uma interação mais ou menos forte com o soluto (essa casca de solvente é o resultado de forças intermoleculares entre soluto e solvente). Para soluções aquosas, por exemplo, o termo usado é hidratação [47].

A solvatação, portanto, nada mais é que o rearranjo das moléculas de solvente ao redor das moléculas de soluto devido a interações intermoleculares, sendo atingido um equilíbrio após um determinado tempo. Tanto CI como R_V regulam esse novo equilíbrio alcançado pelas diferentes solvatações. A solvatação dos estados EF e EE será abordada novamente em outro tópico.

Transições do tipo $T_1 \rightarrow S_0$ são proibidas pela regra de spin e a desativação molecular através desse processo deveria ser impossível. No entanto, essa transição é observada devido a um processo chamado conversão intersistema (CIS), uma transição não radiativa, isoenergética e com inversão de spin. Assim, transições entre estados de diferente multiplicidade (e.g. $T_n \rightarrow S_n$ ou $S_n \rightarrow T_n$) podem ser observadas [33,34,35,36]. Por sua vez, CIS ocorre somente graças a outro processo, chamado acoplamento spin-órbita (uma interação magnética entre o momento magnético de spin e o momento angular orbital do elétron) que quebra, ou relaxa, a regra de seleção de spin. O acoplamento spin-órbita é mais intenso na presença de átomos mais pesados, como enxofre, bromo ou iodo, o que resulta em menores taxas de emissão de fluorescência [15,33].

Tal como ocorre para $S_1 \rightarrow S_0$, a transição $T_1 \rightarrow S_0$ também pode ocorrer radiativamente ou não radiativamente (*via* R_V). Para esse último caso, o processo é chamado de fosforescência. Em soluções e a temperatura ambiente (25 °C) R_V é muito mais eficiente do que a fosforescência, enquanto que a baixas temperaturas e/ou em meios rígidos, o processo radiativo pode ser observado [33,34,35,36]. A fosforescência é deslocada para maiores comprimentos de onda comparada à fluorescência, como mostra a Figura 9 para a molécula do criseno.

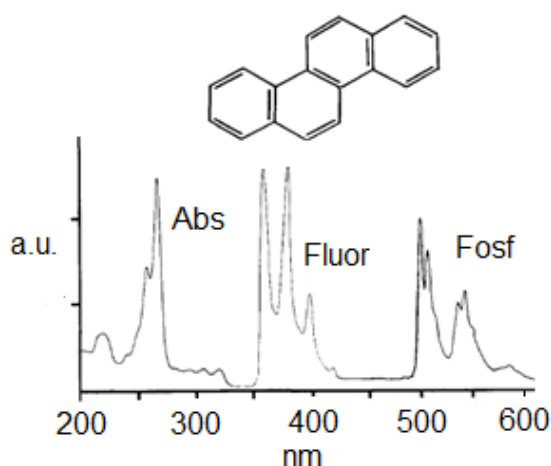


FIGURA 9: ESTRUTURA E ESPECTROS DE ABSORÇÃO, FLUORESCÊNCIA E FOSFORESCÊNCIA DA MOLÉCULA DE CRISENO.

Um processo não mostrado na Figura 8, mas que é bem documentado na literatura, é a fluorescência atrasada [33,34,35,36]. Trata-se de uma transição eletrônica como a fluorescência normal, porém a maneira como ela é ativada é um pouco diferente, pois ocorre através de uma CIS reversa ($T_1 \rightarrow S_1$) termicamente ativada. Em alguns casos a temperatura ambiente (~ 25 °C) já fornece energia suficiente para que o processo ocorra. A fluorescência atrasada pode ocorrer quando a diferença entre os estados S_1 e T_1 é pequena o suficiente e quando o tempo de vida do estado T_1 é bastante longo. O aspecto do espectro de emissão é o mesmo da fluorescência normal, porém com tempo de vida maior devido ao fato da molécula ter de passar primeiro pelo estado T_1 . É também chamada de fluorescência atrasada do tipo E (do inglês *eosin type*). A Tabela 2 apresenta um resumo dos processos relatados até agora e ilustrados na Figura 8. A tabela traz também informações sobre se o processo é permitido ou não, em relação à regra de seleção

de spin, além dos respectivos valores dos tempos de vida (τ) referentes a cada processo.

TABELA 2: TEMPOS DE VIDA (τ) ASSOCIADOS AOS PROCESSOS FOTOFÍSICOS PRESENTES NA FIGURA 8. EM R_v , O ÍNDICE Y INDICA DIFERENTES ESTADOS VIBRACIONAIS, ONDE O MÍNIMO VALOR É ZERO.

Processo	Notação	ΔM (permissão)	τ (s)
Abs	$S_0 + h\nu \rightarrow S_1$	0 (permitida)	$\sim 10^{-15}$
FL	$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu'$	0 (permitida)	$10^{-7} - 10^{-9}$
Fosf	$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu''$	1 (proibida)	$10^{-4} - 10^{-1}$
CIS	$S_1 \rightarrow T_1$	1 (proibida)	$10^{-6} - 10^{-3}$
CI	$S_1 \rightarrow S_0$ $S_2 \rightarrow S_1$	0 (permitida)	$10^{-13} - 10^{-11}$
R_v	$S_{1,y} \rightarrow S_{1,0} + \text{calor}$ $S_{0,y} \rightarrow S_{0,0} + \text{calor}$ $T_{1,y} \rightarrow T_{1,0} + \text{calor}$	0 (permitida)	$10^{-15} - 10^{-12}$

FONTE: BIRKS (1970) [35]

É importante notar a relação entre a regra de seleção e o tempo τ (quanto mais permitido o processo, mais rápida será a transição). Existem outros processos unimoleculares os quais não foram abordados aqui por estarem fora do interesse desta Tese, mas que são encontrados facilmente na literatura [35].

2.2.4 Processos bimoleculares

Além dos processos em moléculas isoladas, há processos adicionais que podem ocorrer em soluções concentradas e/ou em sistemas agregados, ambos devido a interações entre moléculas da mesma espécie ou de espécies diferentes [33,35]. Esses processos são chamados de bimoleculares. Parâmetros como temperatura e viscosidade são muito importantes e devem sempre ser considerados nesses sistemas.

A presença de impurezas (P) em soluções pode causar interferência nas medidas fotofísicas. Com o aumento da concentração de P na solução os choques entre a impureza e a molécula orgânica excitada aumentam, facilitando assim a desativação. O aumento de CIS produzido pela presença de moléculas como o oxigênio (paramagnéticas) além do efeito de átomos pesados como bromo ou iodo, são bons exemplos do efeito de P em soluções [34,35].

Além do efeito das impurezas, nota-se que, com o aumento da concentração das espécies responsáveis pela absorção de energia, aumentam também as interações entre elas, gerando três situações bem comuns em processos fotofísicos:

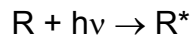
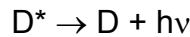
1. Formação de dímeros no EF: é uma interação entre duas moléculas no EF, gerando uma nova espécie, que pode ser detectada no espectro de absorção;
2. Formação de excímeros (palavra originada de **dímeros excitados**): é uma interação entre uma molécula no EE e outra no EF da mesma espécie, detectada no espectro de fluorescência;
3. Formação de exciplexos (palavra originada de **complexos excitados**): é uma interação entre uma molécula no EE e outra no EF de diferente espécie, também detectada no espectro de fluorescência;

A diferença básica entre um dímero no EF ou no EE é que no primeiro caso ele permanece intacto quando atinge o EF após o processo de emissão, enquanto que aqueles que se formam no EE desaparecem ao atingirem o EF. Além disso, a presença de dímeros no EF pode ser detectada no espectro de absorção, cujo qual é deslocado para o vermelho em relação à espécie isolada. Os excímeros e exciplexos não podem ser diretamente excitados e só podem ser detectados em espectros de fluorescência e excitação, além de apresentarem um deslocamento para o vermelho, típico dessas espécies. O mais importante nisso tudo é que todas as três novas e diferentes espécies possuem propriedades fotofísicas diferentes da espécie isolada.

Outro processo comum se dá quando a excitação de uma molécula do EF para o EE ocorre através da emissão de uma segunda molécula. Chamamos esse processo de transferência de energia (TE) [35,36], onde a molécula que fornece a

energia é chamada doadora (D^* , que está no EE) e a que recebe a energia é chamada receptora (R , que está no EF).

Quando os fótons emitidos por uma primeira molécula (D^*) possuem energia suficiente para possibilitar a excitação de uma segunda molécula (R) o processo é chamado de TE radiativa. Nesse caso, sempre há uma sobreposição espectral entre a absorção de D^* e a emissão de R , resultando numa distorção no aspecto do espectro de fluorescência da molécula doadora. O mecanismo básico para a TE radiativa consiste na emissão de um quantum de luz pelo doador (D^*) e a posterior absorção deste mesmo quantum de luz pelo receptor (R), assim:



Há também a possibilidade da TE ocorrer não radiativamente, existindo várias teorias que descrevem esse processo, sendo as duas mais conhecidas a de Förster e a de Dexter [33,34,35]. Na Figura 10 há uma ilustração com esses dois tipos de mecanismo de TE.

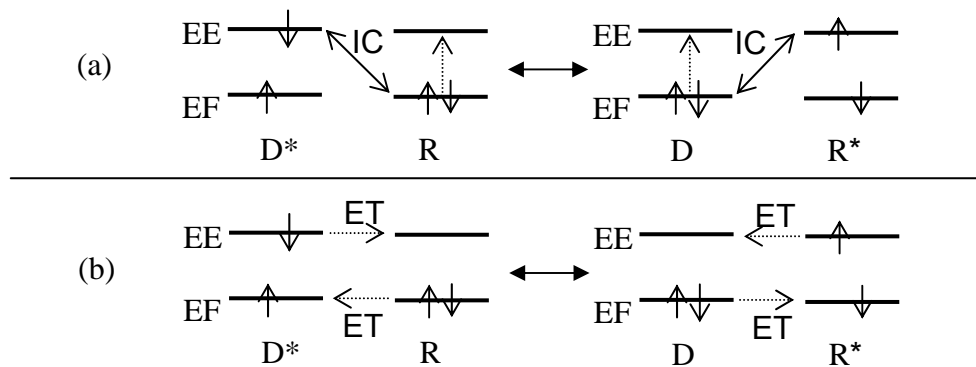


FIGURA 10: MECANISMOS DE TE DO TIPO FÖRSTER OU COULOMBICO (A) E DO TIPO DEXTER OU DE TROCA DE ELÉTRONS (B). IC É INTERAÇÃO COULOMBICA E ET É TROCA DE ELÉTRONS.

O mecanismo coulombico (também chamado de TE do tipo Förster [36]) é uma interação do tipo dipolo-dipolo, tem atuação à longa distância ($\sim 100 \times 10^{-10}$ m) e não requer contato físico entre D^* e R (Figura 10a). Necessita, porém, de uma sobreposição entre os espectros de emissão do D^* e absorção do R e que as transições eletrônicas tanto de D^* como R sejam permitidas pelas regras de seleção.

No mecanismo de TE por troca de elétrons (também conhecido como mecanismo colisional ou TE do tipo Dexter [36]) há a necessidade de colisão entre os participantes do processo (daí o nome colisional), pois envolve sobreposição de orbitais de energia de D^* e R (Figura 10b). Além disso, a separação entre D^* e R necessária é da ordem de 1×10^{-10} m.

Assim como para os processos unimoleculares, há outros processos bimoleculares que não foram abordados nessa Tese por não serem de interesse imediato, mas que são encontrados facilmente na literatura [35].

2.2.5 Processos de transferência de carga

Como resultado do processo de excitação a densidade eletrônica irá se deslocar para novas regiões na molécula, devido ao movimento do elétron de um orbital para outro (do EF para o EE). Há a possibilidade de esses orbitais serem separados o suficiente no espaço para que, junto com a transição eletrônica, ocorra uma mudança significativa no momento de dipolo do fluoróforo. Graças a essa diferente distribuição eletrônica, os estados EF e EE terão diferentes polaridades e, por consequência, diferentes polarizabilidades [34]. Além disso, a solvatação dos estados pelo solvente será diferente, já que a interação molecular soluto-solvente irá mudar [47], causando deslocamentos e/ou mudanças no aspecto dos espectros de emissão, o que fica mais evidente com a variação do solvente.

Dessa forma, o aumento do deslocamento para o vermelho no espectro de fluorescência quando a polaridade do solvente aumenta pode ser explicado pelo rearranjo das moléculas de solvente ao redor do fluoróforo. Esse efeito é chamado de solvatocromismo, e pode ocorrer tanto no EE quanto no EF [34,35,47]. A Figura 11 mostra um esquema de solvatação do cromóforo no EE na presença de solventes com diferentes polaridades.

O deslocamento de Stokes (diferença entre o máximo das bandas de absorção e emissão, acima citado) é um importante parâmetro nesse caso, pois

quanto maior for a diferença do momento de dipolo entre EF e EE maior será o seu valor. Há inúmeros efeitos causados pela estrutura do solvente (e.g. formação de ligações do tipo hidrogênio entre soluto e solvente), mas que não serão abordados nesse trabalho. Maiores informações podem ser encontradas na literatura [35,36,47].

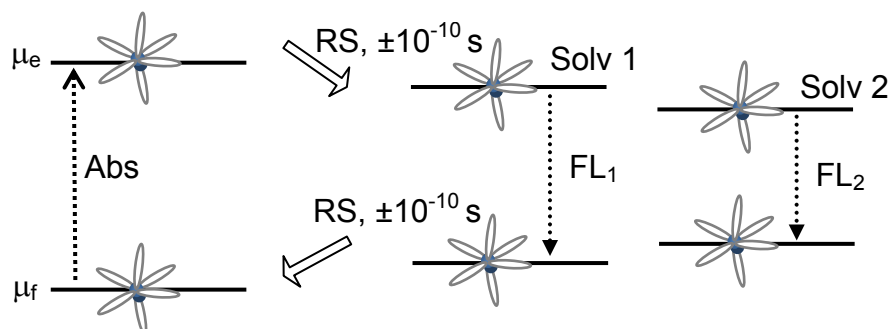


FIGURA 11: ESQUEMA DO EFEITO DA RELAXAÇÃO DO CROMÓFORO ONDE OS MOMENTOS DE DIPOLO NO EF E EE (μ_f E μ_e RESPECTIVAMENTE, ONDE $\mu_f < \mu_e$) SÃO DIFERENTES, CAUSANDO DESLOCAMENTO NO COMPRIMENTO DE ONDA DE EMISSÃO. RS É RELAXAÇÃO DO SOLVENTE, ABS É ABSORÇÃO; SOLV 1 E SOLV 2 SÃO SOLVENTES (POLARIDADE DE SOLV 1 < SOLV 2); FL₁ E FL₂ SÃO AS FLUORESCÊNCIAS NA PRESENÇA DE SOLV 1 E SOLV 2, RESPECTIVAMENTE.

Em moléculas contendo grupos doadores de elétrons (D, e.g. -NH₂, -NMe₂, -CH₃O) e grupos aceptadores de elétrons (A, e.g. -CN, -COOH) a mudança no momento de dipolo pode ser grande. Consideremos o caso de um EE mais polar que o EF. Logo após a excitação o EE, também chamado de estado de Franck-Condon ou EE localizado (LE, do inglês *locally excited state*), não está em equilíbrio com as moléculas de solvente, já que essas últimas não conseguem rearranjar-se durante o ínfimo tempo da excitação. Isso só ocorre durante o tempo de vida do cromóforo no EE, na escala de nanosegundos, alcançando um novo equilíbrio. A este último estado, agora em equilíbrio, dá-se o nome de estado de transferência de carga (TC), mostrado na Figura 8 [34,35,36,47].

No caso onde os grupos D e A estão quimicamente ligados através de um sistema π -conjugado e planar existirá uma forte interação mesomérica (ou ressonante) entre os dois, e a transferência ocorrerá *via* ressonância, com um caráter apenas parcial de transferência de carga. Já no caso onde não exista interação ressonante, o processo terá um forte caráter de transferência de carga. Esses processos são conhecidos como transferência intramolecular de carga (TIC). A escolha das condições experimentais poderá gerar um ou outro tipo de situação,

afetando as propriedades fotofísicas da molécula. Uma consequência disso é a possível existência de dois picos de emissão de fluorescência (emissão dual).

A emissão dual encontrada no composto dimetilaminobenzenonitrila (DMABN, Figura 12a) e observada primeiramente por Lippert [48], é um dos mais famosos exemplos desse fenômeno. Lippert sugeriu na época que a emissão dual devia-se a uma possível inversão de estados excitados, a qual era induzida pelo solvente. Em seguida, várias teorias foram propostas para explicar tal característica [49,50], porém as que sugerem um processo envolvendo TIC são as mais aceitas, devido ao alto valor de momento de dipolo associado a essa transição.

Atualmente, a mais citada e aceita é a transferência intramolecular de cargas induzida por torção (do inglês *twisted intramolecular charge transfer*, ou TICT, Figura 12b) proposta por Grabowski e col. [49,50,51,52,53]. A teoria TICT diz que a emissão dual encontrada em DMABN deve-se a dois estados excitados:

1. O primeiro estado excitado é planar, chamado de estado de emissão local (do inglês *locally excited state*, LE). Ele é o responsável pela emissão usual do composto.
2. O segundo estado excitado é torcido, formando um ângulo de aproximadamente 90° entre D e A. É chamado emissão de estado TICT. Ele é o responsável pela emissão não usual do composto, e é deslocada para o vermelho.

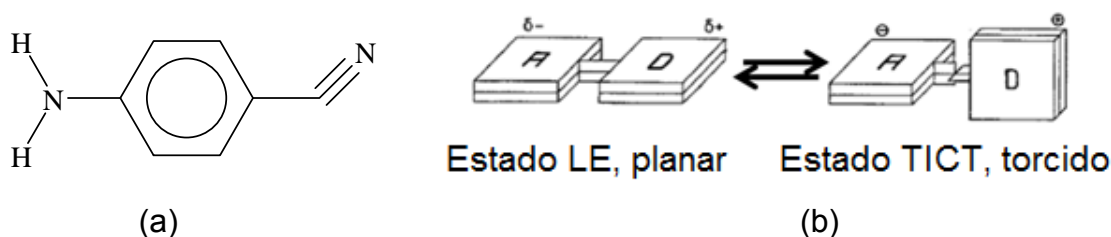


FIGURA 12: ESTRUTURA DE DIMETILAMINOBENZENONITRILA (DMABN) (A). ESQUEMA MOSTRANDO AS DUAS CONFORMAÇÕES PREVISTAS PELA TEORIA TICT (B).

A teoria TICT sugere, portanto, que uma mudança conformacional na molécula (a rotação da ligação química entre os grupos D e A) é a responsável pela existência dos dois picos de emissão. A presença de estados TICT tem sido observada em outros compostos além do DMABN, como mostrado nos trabalhos de

revisão de Grabowski e Bhattacharyya [49,54]. Além disso, há vários estudos envolvendo cálculos computacionais que comprovam a existência de um estado TICT e estão de acordo com os dados obtidos experimentalmente [49].

2.3 RELAÇÃO ESTRUTURA/PROPRIEDADE EM POLÍMEROS π -CONJUGADOS

Embora as bases teóricas dos processos fotofísicos sejam já bem definidas e consolidadas na literatura científica, a elucidação dos mecanismos de emissão em polímeros π -conjugados é uma tarefa difícil devido às complexidades inerentes às cadeias poliméricas (grande número de conformações, interações intermoleculares gerando microambientes diferentes, etc.) tornando possível a existência de vários centros emissores que podem interagir. A ação conjunta destes fatores torna o estudo fotofísico destes sistemas muito menos acessível do que o encontrado em moléculas pequenas [55,56,57,58,59].

O comprimento de onda de emissão de fluorescência de uma molécula de polímero depende basicamente de dois parâmetros:

1. Do ângulo de torção na cadeia π -conjugada, o qual determina o comprimento de conjugação efetivo e regula as interações intracadeia [60,61,62].
2. Da ocorrência de interações intercadeia, as quais regulam a formação de excímeros e/ou agregados, por exemplo [63,64,65].

As propriedades fotofísicas são também afetadas pelo ambiente em que o material se encontra, dando origem, por exemplo, ao solvatocromismo. Este fenômeno é maior em moléculas pequenas quando comparado a polímeros com estrutura semelhante. Isto é atribuído ao fato dos cromóforos estarem embebidos no enovelado polimérico, sofrendo assim menos influência do meio em comparação com as moléculas pequenas [66]. Quando se varia a concentração o efeito do microambiente é mais pronunciado.

A versatilidade na química dos polímeros permite que sejam preparadas estruturas contendo os mais variados tipos de grupos, tais como doadores (D) e aceptadores (A) de elétrons dentro da mesma cadeia polimérica. Os substituintes do tipo D (e.g. grupos amino, hidroxí, alcoxi, alquilas, etc) geralmente induzem um aumento do coeficiente de absortividade molar, além de causar um deslocamento batocrômico nos espectros de absorção e fluorescência, os quais ficam mais largos e com perda da estrutura vibracional [34,36]. Já grupos do tipo A (e.g. grupos nitro, carbonila, quinonas, etc) têm efeitos similares àqueles de átomos pesados ligados diretamente à cadeia π -conjugada [35,36], como o aumento de CIS.

Como discutido anteriormente, moléculas contendo grupos D e A podem sofrer processos fotofísicos intramoleculares envolvendo a TC entre estes dois centros após a absorção de um fóton. Nesse sentido, a teoria TICT tem provado ser uma excelente ferramenta para estudar a mobilidade de segmentos poliméricos [67,68,69]. Se estes grupos estiverem localizados dentro de uma cadeia polimérica, por exemplo, poderemos ter uma idéia de como as propriedades fotofísicas são influenciadas localmente através de medidas simples como a fluorescência.

A pesquisa sobre os polímeros π -conjugados avança também em outras áreas, apresentando outras formas de se observar o efeito da estrutura molecular nas propriedades intrínsecas dos SCOrg. Trabalhos posteriores mostram que a maioria dos polímeros π -conjugados apresenta uma baixa eficiência no transporte de elétrons (ou portadores de carga negativa) em comparação ao transporte de buracos (ou portadores de carga positiva), pois sua estrutura é composta basicamente de grupos doadores de elétrons (e.g. poli(p-fenileno-vinileno), polímeros com anéis alcóxi-fenilenos, politiofenos, etc [15]). Esta classe de polímeros é chamada de polímeros do tipo p.

A construção de OLEDs a partir destes materiais gera um problema de desbalanceamento na injeção de cargas no dispositivo e, como consequência, uma baixa eficiência de emissão luminosa [70]. Na tentativa de se resolver esse problema foram desenvolvidas estruturas poliméricas contendo grupos retiradores (ou aceptadores) de elétrons, chamados de polímeros do tipo n (e.g. polímeros contendo anéis heterogêneos aromáticos como a piridina, 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantronila), melhorando dessa forma o desempenho do dispositivo [15,30,31,71]. A síntese de

polímeros do tipo n mostrou que esses materiais possuíam não só maiores mobilidades de transporte de elétrons, mas também boa estabilidade térmica e oxidativa, além de ótimas propriedades optoeletrônicas [15].

Dentre as várias estratégias para se manipular e estudar as propriedades dos polímeros π -conjugados há também a possibilidade de introduzir metais de transição e/ou lantanídeos na cadeia polimérica, onde o íon metálico pode ser incorporado tanto na cadeia lateral como na cadeia principal da macromolécula, através da formação de ligações coordenadas entre o íon e o sítio complexante [15,66,72]. O material formado possui propriedades tanto do cátion metálico (propriedades fotofísicas e magnéticas, que dependem do seu estado de oxidação [73]) como do polímero, abrindo inúmeras oportunidades de estudo.

2.4 SÍNTESE DE POLÍMEROS π -CONJUGADOS

A preparação de polímeros π -conjugados pode ser *via* síntese orgânica ou eletroquímica. Nesse trabalho será abordada somente a síntese orgânica. Na Figura 13 é apresentada uma série de polímeros preparados através de diferentes rotas de síntese orgânica.

Para se obter um polímero π -conjugado é necessária a formação de ligações simples, duplas e/ou triplas do tipo σ e π alternadas, respectivamente, entre os monômeros. A escolha da rota a ser empregada depende do tipo estrutura desejada: ligações simples, duplas ou triplas entre segmentos π -conjugados. As rotas de Yamamoto [71] e Suzuki-Miyaura [74,75] produzem ligações simples. Já Wittig [30,31], Knoevenagel [31,76] e Stille [77] conduzem o encadeamento com duplas ligações, enquanto que Cassar–Heck–Sonogashira [78] gera a formação de ligações triplas. Cada uma dessas rotas produz um tipo de material com propriedades que dependem do tipo do monômero.

O objetivo deste trabalho consiste na síntese de um polímero através da rota de Suzuki-Miyaura, a qual será apresentada em detalhes a seguir.

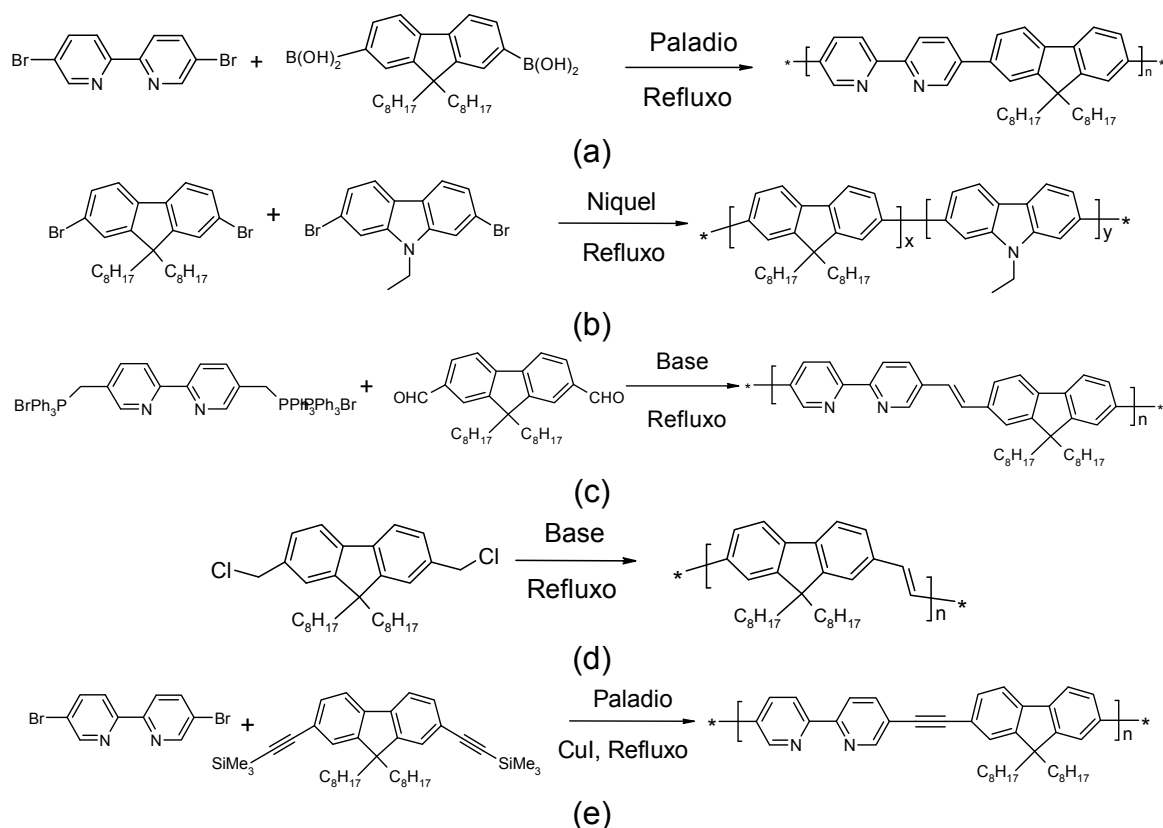


FIGURA 13: EXEMPLOS DE DIFERENTES ROTAS PARA A SÍNTESE DE POLÍMEROS CONJUGADOS: ACOPLAMENTO SUZUKI-MIAYURA **(A)**, ACOPLAMENTO YAMAMOTO **(B)**, WITTIG **(C)**, GILCH **(D)** E CASSAR–HECK–SONOGASHIRA **(E)**.

2.4.1 Rota de Suzuki-Miyaura

Foi realizada uma pesquisa no site de buscas *Web of Science* para se encontrar o número de trabalhos publicados sobre rota de Suzuki-Miyaura, e encontrou-se o seguinte: utilizando o conceito “*suzuki coupling*” foram encontradas 5390 referências, mas somente 595 quando foi inserido o termo “*polymer*” além de “*suzuki coupling*”. Restringindo a pesquisa entre o ano de 2006 até o maio de 2010 foram encontradas 3015 referências, que representa quase 56 % do total das publicações, o que mostra a importância dessa rota sintética na atualidade.

As características mais marcantes dessa rota são:

- A utilização de água: que é um grande atrativo devido à dificuldade de tratamento de alguns solventes.
- É catalisada por paládio: há vários tipos de catalisadores, inclusive comercialmente disponíveis, embora também possam ser preparados em laboratório.
- Necessita de um ambiente isento de oxigênio: o que evita possíveis reações laterais.
- Ocorre normalmente na presença de um haleto orgânico e um organoborano: é possível ter outras funções orgânicas na molécula, o que altera somente a velocidade de reação e não o produto final.
- Necessidade de uma base: sem a presença dela a reação não ocorre.

Como todo ciclo de oxi-redução envolvendo catalisadores à base de metais de transição há três etapas básicas envolvidas no processo: adição oxidativa (AdOx), transmetalacão e eliminação redutiva (ElRe) [74,75]. Embora essas sejam as principais, há outras etapas e subetapas, e a Figura 14 mostra um esquema com aquelas mais importantes para a rota de Suzuki-Miyaura.

Antes de iniciar o ciclo oxi-redutivo, o catalisador de paládio (normalmente PdL_4 , onde L é usualmente uma fosfina) sofre uma reação de perda de dois ligantes (substituição dissociativa, Figura 14, etapa 1), saindo de um estado de oxidação (Eox) zero para dois ($\text{Pd}^0 \rightarrow \text{Pd}^{\text{II}}$). Esse último complexo é reduzido a Pd^0 pela presença de ácido borônico no meio reacional, formando o produto C_1 .

O início do ciclo ocorre na presença do complexo C_1 (Pd^0) que forma uma ligação coordenada com o haleto orgânico Ar_1X (onde Ar_1 é um radical orgânico aromático e X pode ser Cl, Br, I ou um Triflato) através de uma AdOx (Figura 14, etapa 2). O complexo formado C_2 tem geometria *cis*, porém, logo em seguida ocorre uma isomerização *cis-trans*, gerando o complexo C_3 de geometria *trans*.

Devido a presença da base no meio reacional o produto C_3 sofre uma reação de troca de ligantes, com substituição do haleto (X), proveniente da AdOx, pelo ânion da base (OH^-), formando o complexo C_4 (Figura 14, etapa 3). O aquecimento do meio até o refluxo (THF como solvente) favorece a formação de C_4 [79].

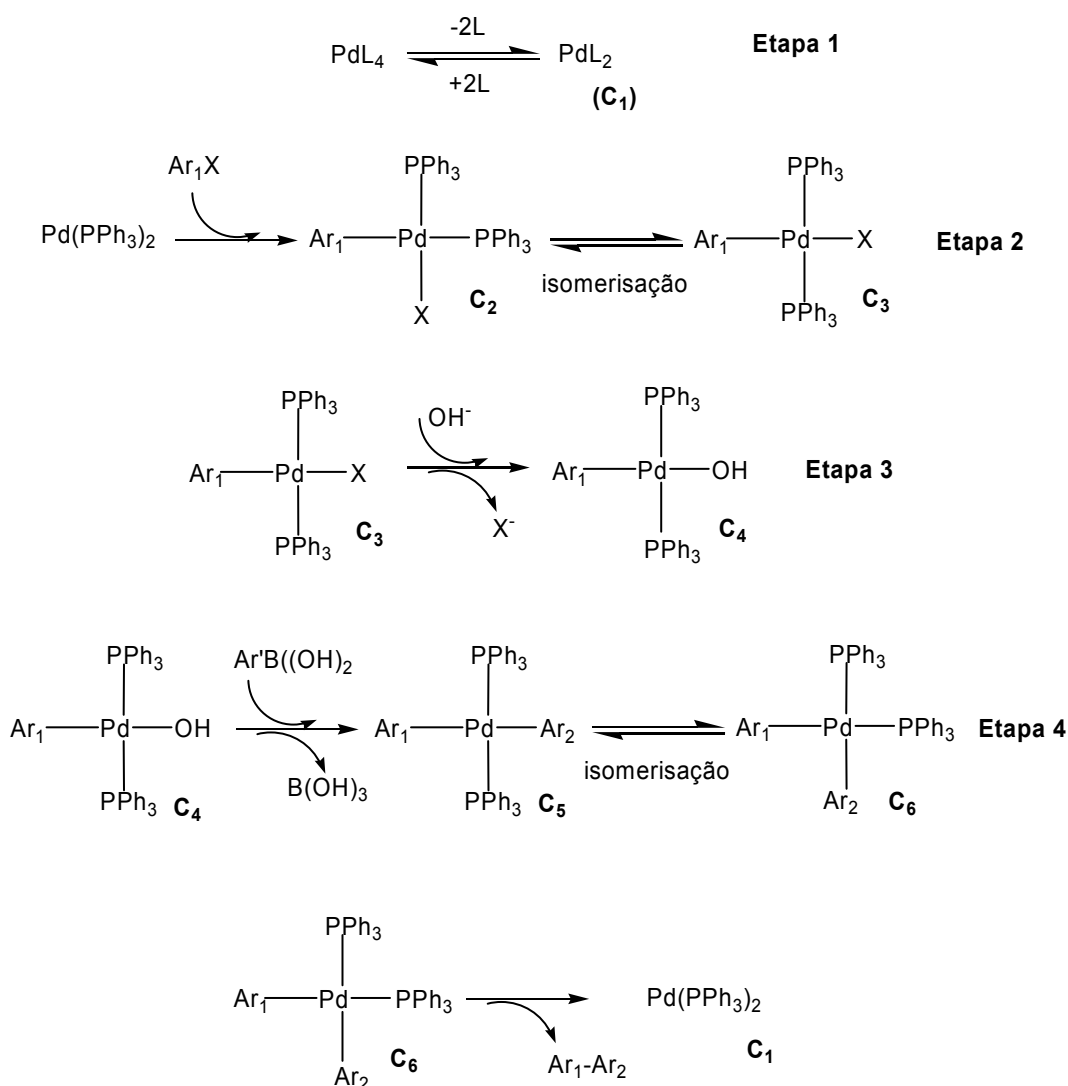


FIGURA 14: ESQUEMA DO CICLO OXI-REDUTIVO DO ACOPLAMENTO SUZUKI-MIAYURA E FORMAÇÃO DA LIGAÇÃO C-C ENTRE DUAS ARILAS NO FINAL DO CICLO. AS ETAPAS 1, 2, 3 E 4 ESTÃO DESCRITAS NO TEXTO.

Em seguida há uma nova troca de ligantes chamada de transmetalção, sem mudança no estado de oxidação do metal, formando o complexo C_5 (Figura 14, etapa 4). Esse é um passo importante para o ciclo e regula a entrada do segundo monômero no meio reacional Ar_2B , um organoboronado (onde Ar_2 é um radical orgânico aromático e B pode ser um ácido ou éster borônico ou um borano). A formação do complexo “ate” é essencial para esta etapa e será discutida com mais detalhes a seguir. Uma nova reação de isomerização *cis-trans* forma o complexo C_6 . O fato de C_6 ter geometria *cis* favorece e regula a formação do produto desejado na última etapa do ciclo (EIRe) (Figura 14, etapa 4).

O ciclo então termina com a regeneração do catalisador, formando novamente o complexo C_1 e reiniciando o processo [74,75].

A reatividade do monômero Ar_1 (que participa logo no início da reação na etapa de AdOx) depende de X na seguinte ordem: $I > OTf > Br \gg Cl$ [74,75]. A estabilidade do grupo abandonador tem influência nessa síntese, já que o iodo é mais estável que bromo, cloro e flúor, quando em solução. No entanto, o principal motivo da ordem de reatividade deve-se ao fato da entrada do haleto no ciclo reacional, que ocorre quando uma ligação coordenada é formada entre o haleto e o paládio pela quebra da ligação Ar_1-X . Assim, quanto mais fraca for a ligação covalente no composto orgânico, mais rápida será a formação do complexo C_2 e, por consequência C_3 (Figura 14).

Há vários trabalhos que demonstram a diferença entre o uso de iodo e bromo, mostrando que a etapa lenta da reação depende dessa escolha. No caso do bromo como haleto, a etapa de AdOx será a mais lenta, enquanto que o uso do iodo no lugar de bromo transforma a transmetalização na mais lenta. Em experimentos conduzidos com a presença de iodo-arila e bromo-arila no mesmo meio reacional, observou-se que somente o composto iodado reagia, pois a AdOx era irreversível e ocorria mais rápida para o iodo, o que comprova o efeito da força da ligação química explicado acima [80,81].

Já para o monômero Ar_2B a ordem depende muito do meio reacional (do tipo da base, do solvente, temperatura, etc.) assim como da estrutura do organoboro (aril-boro, alquil-boro, etc.), mas em geral estes grupos reagem de maneira semelhante [74,75]. Outra importante informação é que o meio necessita a presença de uma base. Trabalhos anteriores mostram que, na ausência de base não há formação de produto, e que na presença dela há a formação de um forte nucleófilo chamado complexo *ate* (um complexo *ate* é formado quando um ácido de Lewis combina com uma base gerando um íon negativo, onde o átomo central tem valência maior do que a normal [26]). Há vários trabalhos que detectaram a presença de tal intermediário e discutiram sua importância no ciclo oxi-redutivo [82,83,84].

A escolha da base tem um papel importante nesta rota, e vai além da formação do complexo *ate*. Há cinco eventos que dependem do meio ser alcalino:

1. A já comentada formação do complexo *ate*.
2. Hidrólise do intermediário Pd(II)X para uma espécie mais reativa Pd(II)OH (C₄, etapa 3, Figura 14).
3. Complexação de HOBR₂ (produto secundário), o qual pode competir pela base.
4. Acelera as taxas de acoplamento de derivados boronados.
5. Regeneração do catalisador [85].

Em geral, o carbonato de potássio (K₂CO₃) é a base mais utilizada e encontrada na literatura [74,75,84,85,86]. O tamanho do cátion da base também influencia nas taxas de reação. Conforme mostrado na literatura, quanto maior o tamanho do cátion maior será a facilidade de formação do complexo C₅ (Figura 14), facilitando a entrada do monômero boronado no ciclo [86]. Os autores afirmam que a facilidade na solvatação do cátion é a provável explicação para a melhora nas taxas de reação.

Vários complexos de paládio podem ser usados desde que sejam estáveis ao ar e que sofram oxi-redução facilmente quando ativados. Um grande número de catalisadores é encontrado na literatura, embora o [tetrakis(trifenilfosfina)paládio(0)], [Pd(P(Ph)₃)₄], seja o mais explorado. O catalisador pode ter várias estruturas e ter diferentes ligantes dependendo do tipo de acoplamento. E mais, sabe-se que a reatividade do complexo muda conforme o tipo de composto a ser formado, tendo a seguinte ordem: diaril > (alquil)aril > dipropil > dietil > dimetilpaládio(II) [74,75]. A formação da ligação C-C é mais fácil em compostos aromáticos do que em alifáticos devido à presença das ligações π das arilas, como mostrado na Figura 15 no detalhe em azul.

Uma possível reação lateral (a troca entre arilas do complexo) prejudica o crescimento do polímero. Entretanto, se bem controlada essa etapa, a reação principal ocorre sem problemas [86,87].

Numa polimerização é necessário que os monômeros sejam no mínimo bifuncionais, garantindo dessa forma o crescimento da cadeia. A rota de Suzuki para polímeros é definida como uma policondensação, gerando uma estrutura perfeitamente alternada. Como mencionado acima, o acoplamento ocorre somente

entre um haleto orgânico e um organoborado, independentemente da existência de outras funções orgânicas na molécula (e.g. aldeído, ácido carboxílico, etc.), as quais alteram somente a velocidade da reação [88,89].

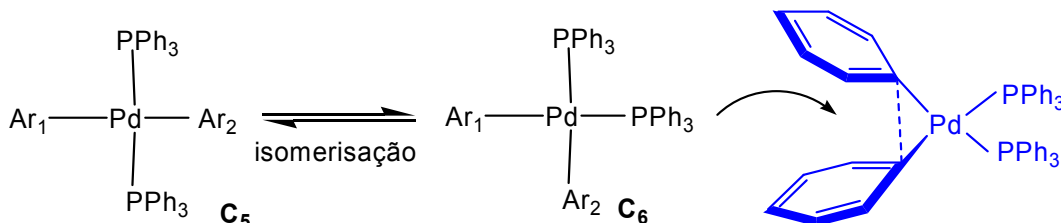


FIGURA 15: FORMAÇÃO DA LIGAÇÃO C-C NO FINAL DO CICLO OXI-REDUTIVO, AUXILIADA PELA INTERAÇÃO ENTRE AS ARILAS.

Além das vantagens apresentadas até agora ainda há a relativa insensibilidade a impedimentos estéricos [83]. Essa característica é de grande interesse na síntese de polímeros, pois é muito comum encontrar seus respectivos monômeros com substituintes volumosos o que normalmente dificultaria uma reação de polimerização.

O solvente orgânico deve ser o mais miscível possível com água além de ser um fraco agente coordenante. Dessa forma, evita uma provável complexação com o catalisador de Pd e melhora a mistura entre a base (miscível na fase aquosa) e os monômeros (miscíveis na fase orgânica). Os solventes mais utilizados são: THF, acetona, tolueno e benzeno. O uso de agentes de transferência de fase é desejável quando os solventes são apolares, tais como tolueno e benzeno [90].

Um cuidado simples com o meio reacional é evitar a presença de oxigênio, o qual reage com o catalisador, formando ligações coordenadas com paládio e gerando complexos, tais como o [Pd(PPh₃)O₂]. Esse composto é um intermediário no ciclo catalítico de oxidação de fosfinas [91,92].

Especificamente, no caso deste trabalho, a rota consiste na policondensação dos monômeros 5,5'-dibromo-2,2'-dipiridil com 1,4-bis-ácido borônico-2,5-dihexiloxibenzeno, na presença de K₂CO₃ e tolueno (ou THF) como solvente [93,94], formando o poli(5,5'-[2,2']-bipiridil-co-alt-2,5-dihexiloxi-1,4-phenyl*diii*) (**LaPPS 26**, Figura 2).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar e caracterizar polímeros contendo grupamentos 2,2'-bipiridil na cadeia principal e estudar suas propriedades fotofísicas em solução.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterização estrutural dos polímeros preparados nesse trabalho através das técnicas usuais da química de polímeros, tais como: espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear de próton e carbono (RMN ^1H e RMN de ^{13}C , respectivamente), cromatografia por permeação em gel (GPC), calorimetria exploratória de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e outras que porventura se façam necessárias.

Caracterizar o comportamento fotofísico dos polímeros através de espectroscopias de ultravioleta visível (UV-VIS), de fluorescência estacionária e resolvida no tempo, avaliando o efeito de diferentes solventes e concentrações. A partir desses resultados, correlacionar estrutura molecular e propriedades emissivas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E SOLVENTES

4.1.1 Reagentes e/ou solventes utilizados como recebidos

Brometo de hexila (Aldrich 98%), [tetrakis(trifenilfosfina)paládio(0)] (Acros, 99%), tris(dibenzilideneacetona) dipalladium(0) (Acros 99%), (oxidi-2,1-fenileno) bis(difenilfosfina) (Acros 99%), hidróxido de potássio (Vetec P.A., 98%), 2,2'-bipiridil (Acros, 99+%), ácido bromídrico (solução aquosa 47%, Acros), tri-isopropilborato (Acros 98%), nButil Lítio (2,6M em hexano, Acros), hidroquinona (Acros, 99%), hidreto de cálcio (Acros, 93%) cloreto de cálcio (Vetec PA, 96%), tiosulfato de sódio pentahidratado (Nuclear, PA ACS 99,5%), clorofórmio-d (Tédia, 99,9% D), dimetil sulfoxido-D6 (Cambridge Isotope Laboratories Inc, 99,9% D), cloreto de metileno deuterado (Aldrich, 99.9%), tolueno (Aldrich, PA), tetrahidrofurano (Aldrich, PA) e clorofórmio (Aldrich, PA).

4.1.2 Reagentes e solventes que sofreram tratamento antes de usados

Ácido acético glacial (Vetec PA 99%) foi tratado adicionando anidrido acético, aquecido durante uma hora sob refluxo e destilado. Etanol (Synth, 99.5% PA ACS) foi seco com hidreto de cálcio e destilado. Éter-etílico (Vetec, 99%, PA) sofreu o seguinte tratamento: agitação com solução de sulfito de sódio (Na_2SO_3) para remoção de peróxido; após secagem com CaCl_2 foi bi-destilado sob atmosfera

de N₂; em seguida foi destilado sob atmosfera de N₂ na presença de sódio metálico e benzofenona [95]. Brometo de potássio (KBr grau espectroscópico Acros, 99%) foi seco à vácuo durante 48 h e 40 °C, mantido em lugar seco posteriormente. Carbonato de potássio (K₂CO₃, Vetec P.A, 99%) é mantido em estufa a 90 °C e somente retirado para uso.

4.2 EQUIPAMENTOS

No Departamento de Química da UFPR foram utilizados os seguintes equipamentos: Espectrômetro Bruker AC200 e AC400 para as análises de RMN ¹H e ¹³C utilizando clorofórmio-d com tetrametilsilano (TMS) como padrão interno e dimetilsulfóxido-d sem TMS. Espectrômetro marca Biorad Excalibur Series FTS 3500 GX para análises no infravermelho utilizando pastilhas de KBr. Os espectros de absorção, todos em solução, foram obtidos em espectrômetro UV-VIS Shimadzu modelo UV 2401 PC. Os espectros de emissão, todos em solução, foram obtidos em espectrofluorômetro Hitachi modelo F4500. O difratograma de raios X, em modo varredura, foi obtido em um equipamento Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α (λ = 1,5418 Å) e operando com voltagem de 40 KV e corrente de 40 mA.

No departamento de Física da UFPR foi utilizado um sistema VG ESCA 3000 para coletar os espectros fotoeletrônicos de Raios-X (XPS) com uma pressão base de 2×10^{-10} mbar, usando radiação MgK α e energia global de resolução de aproximadamente 0,8 eV. A escala de energia foi calibrada usando nível de Fermi do pico do C 1s em 284 eV. Os espectros foram normalizados para a intensidade máxima após uma subtração constante do branco.

No Instituto Max Planck para Pesquisa em Polímeros (em inglês, *Max Planck Institut for Polymer Research*, MPI-P) em Mainz na Alemanha, foram utilizados os seguintes equipamentos: Espectrômetro Bruker AC250 para as análises de RMN ¹H e ¹³C utilizando cloreto de metileno deuterado com TMS como padrão interno; um Espectrômetro UV/VIS Perkin–Elmer (Lambda2) para medidas de absorção na região do ultravioleta-visível, todas em solução; um Espectrofluorímetro SPEX

FluoroLog II (212) equipado com lâmpada de Xe para as medidas de fluorescência, todas em solução; um Cromatógrafo de Permeação em Gel (GPC) Waters WISP710B acoplado com colunas SDV, detectadas com UV (S-3702, SOMA) Índice de Refração (RI, ERC 7512, ERMA) e calibradas com padrão de Poliestireno para as medidas das massas molares dos polímeros; um TGA/SDTA-851 Mettler-Toledo para as medidas termogravimétricas, feitas numa taxa de aquecimento de 10 K.min⁻¹ e em atmosfera de nitrogênio; um Mettler-Toledo DSC-30 para as análises de calorimetria exploratória de varredura (DSC), feitas em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 K.min⁻¹; um sistema de *Streak Camera* Hamamatsu C4742 para as medidas de espectroscopia fluorescente ultra-rápida resolvida no tempo. As amostras foram excitadas com um LASER de Ti-Safira de dupla frequência, produzindo aproximadamente pulsos de 200 fs operando a uma taxa de repetição de 80 MHz. O comprimento de onda de excitação foi modulado entre 380-430 nm. A potência de excitação foi mantida entre 10 μ W e 10 mW e o tamanho do feixe laser teve diâmetro de aproximadamente 1 mm. A luz emitida foi coletada através de lentes acromáticas e dispersas por um monocromador com 0,25 mm com uma grade de 50 linhas/mm antes de ser detectada pela *Streak Camera*); um LASER Nd:YAG (*yttrium aluminum garnet*), estabilizado na temperatura ambiente, como fonte de excitação e operando em $\lambda = 385$ nm, para as medidas de luminescência com onda contínua. Os espectros foram registrados por um Analisador Multicanal Óptico (Hamamatsu Inc.). Cada medida tem intervalo de 60 s, e a cada 0,1 s um novo espectro é coletado, gerando 600 espectros de fluorescência por medida.

No Centro Tecnológico da Sony em Stuttgart na Alemanha foram utilizados os seguintes equipamentos: um Espectrômetro Brucker para as análises de RMN ¹H e ¹³C, utilizando CDCl₃ e TMS como padrão interno; um espectrômetro marca Bruker IFS 66/s utilizando pastilhas de KBr para as análises de FTIR.

Para as análises realizadas na ausência de oxigênio, as soluções foram desaeradas em Glovebox deixando-as por agitação durante 30 min em atmosfera de argônio. As soluções foram então inseridas em cubetas com 1 mm de comprimento óptico e seladas para evitar contaminação com oxigênio. No texto, portanto, o termo desaerado(a) irá representar solução isenta de oxigênio, mas que contém argônio, enquanto que o termo aerado(a) representará solução contendo oxigênio.

As medidas de eficiência quântica foram realizadas em soluções desaeradas e preparadas previamente em Glovebox, numa concentração de 10^{-5} mol.L⁻¹, em tolueno e CHCl₃, usando como padrão difenilantraceno.

4.3 REAÇÕES E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

A rota para a preparação do polímero base baseia-se em procedimento encontrado na literatura [94,95]. Um esquema da rota de síntese dos monômeros e a produção do polímero final são apresentados na Figura 16.

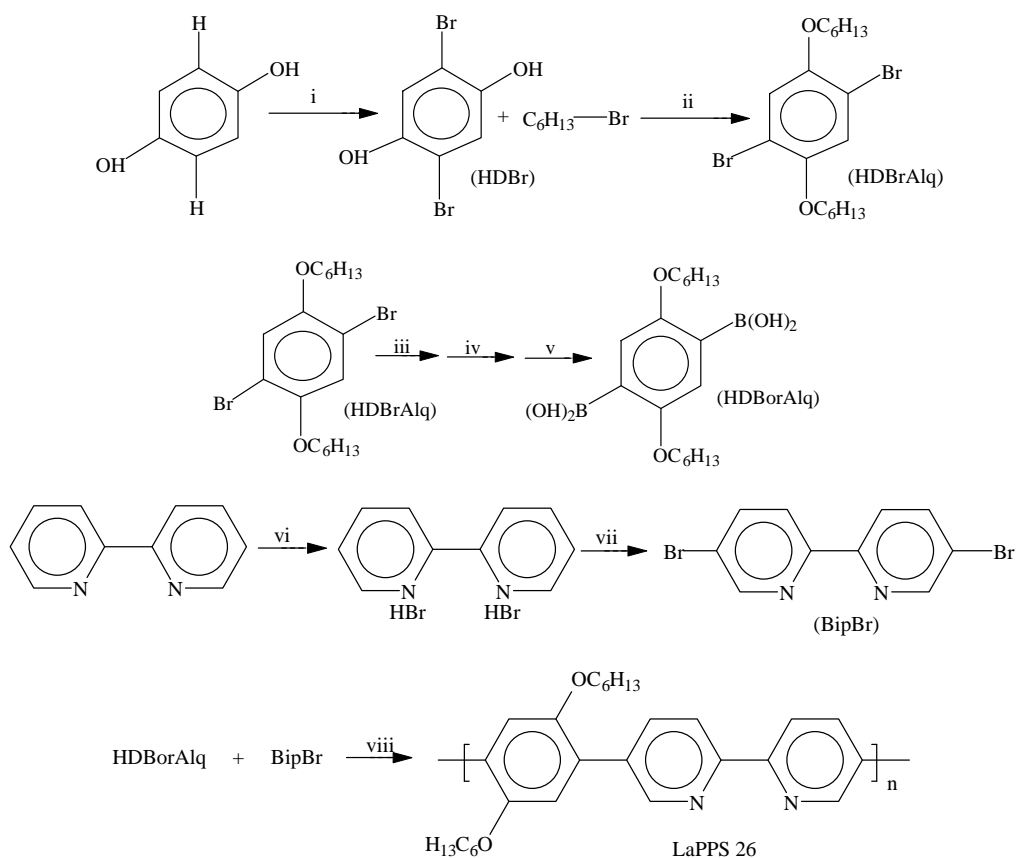


FIGURA 16: ROTA DE SÍNTESE PARA OBTENÇÃO DOS MONÔMEROS **BIPBr** E **HDBorAlq** PARA PREPARAÇÃO DO POLÍMERO **LaPPS 26** PELA ROTA DE ACOPLAMENTO SUZUK-MIYAUURA.

As condições de reação e os reagentes para essa rota apresentada na Figura 16 foram as seguintes:

- (i) AcOH, Br₂, temperatura ambiente, 2 h;

- (ii) EtOH, KOH, 60 °C, 12 h;
- (iii) Éter etílico, nBuLi, -78 °C, 2 h;
- (iv) (iPrO)₃B, -78 °C, 2 h;
- (v) solução aquosa de HCl 1 mol L⁻¹, temperatura ambiente;
- (vi) HBr 47 % H₂O, temperatura ambiente, 1 h;
- (vii) Br₂ (líquido), tubo selado, 180 °C, 72 h,
- (viii) THF, [(PPh₃)₄Pd(0)] 2,0 mol%, solução aquosa 1 mol.L⁻¹ K₂CO₃, 60 °C, 72 h.

4.3.1 Procedimento de síntese de HDBr

O procedimento experimental da síntese e purificação de 2,5-dibromohidroquinona (**HDBr**) consiste no seguinte: Num balão de 500 mL boca 24/40 a temperatura ambiente (~20 °C) e atmosfera de nitrogênio contendo uma suspensão de hidroquinona (10,31 g, 97 mmol) em 100 mL de ácido acético glacial sob agitação contínua com barra magnética, são adicionados (gota a gota com o auxílio de um funil de adição) 30 mL de uma solução de bromo (30,0 g, 187 mmol, ~10 mL) em ácido acético glacial. Uma solução clara forma-se, precipitando um sólido branco após trinta minutos de agitação, permanecendo assim por mais duas horas. O sólido é filtrado à vácuo, lavado com uma pequena quantidade de ácido acético glacial e 100 mL de água milique, seco em estufa à vácuo por 24 h a 40 °C e utilizado sem mais purificações. O licor mãe é reduzido à metade do volume e deixado 12 h para obtenção de mais produto. Repete-se o procedimento para uma terceira cota. Foram obtidos 13,2 g (54 %) do composto **HDBr** na forma de cristais brancos.

FTIR (pastilhas de KBr, ν/cm^{-1}): 3261, 1520, 1420, 1110, 846, 788; **RMN ¹H (DMSO-d, δ/ppm):** 7,06 (s, 2H) e 10,5 (s, 2H). **RMN ¹³C (DMSO-d δ/ppm):** 108,1, 119,3, 147,16.

4.3.2 Procedimento de síntese de HDBrAlq

Num balão de duas bocas 24/40 de 100 mL são misturados **HDBr** (5,22 g, 19,50 mmol), hidróxido de potássio (3,28 g, 3 eqv em relação ao composto dibromado) e 100 mL etanol absoluto a temperatura ambiente (~20 °C) sob atmosfera de nitrogênio e agitação com barra magnética. A solução é aquecida até 70 °C com agitação constante, seguido de adição de brometo de hexila (8,20 mL, 58,50 mmol, 3 eqv em relação ao composto dibromado) com o auxílio de um funil de adição. Após 10 h de agitação a mistura foi resfriada e filtrada. O precipitado foi lavado com água deionizada obtendo 7,58 g do composto 1,4-dihexiloxi-2,5-dibromo-benzeno (**HDBrAlq**) (89,16 %) na forma de cristais brancos.

FTIR (pastilhas de KBr, ν/cm^{-1}): 2939, 2851, 1488, 1449, 1371, 1265, 850 e 720.
RMN ^1H (CDCl_3 , δ/ppm): 7,08 (s, 2H), 3,99 (t, 4H), 1,8 (p, 4H), 1,5 (m, 12H) e 0,95 (t, 6H). **RMN ^{13}C (CDCl_3 , δ/ppm):** 150,12, 118,53, 111,17, 70,4, 31,5, 29,1, 25,6, 22,6 e 14,0.

4.3.3 Procedimento de síntese de HDBorAlq

Num frasco Schlenk boca 29/32 contendo uma suspensão de 2,56 g (58,7 mmol) de **HDBrAlq** em 30 mL de éter seco sob atmosfera de nitrogênio à -78 °C (obtida em banho termostatizado sob agitação com barra magnética) são adicionados 8,03 mL de uma solução de n-BuLi 1,6 mol.L⁻¹ em Hexano (12,9 mmol) bem lentamente com o auxílio de uma seringa de vidro. Aguardou-se duas horas à -78 °C sob agitação contínua, quando então a solução é aquecida até a temperatura ambiente. A temperatura do meio reacional é novamente levada à -78 °C e 8,18 mL

(35,2 mmol) de triisopropilborato são adicionados. A mistura é aquecida até a temperatura ambiente e agitada por 12 h. Em seguida 20,0 mL de uma solução 1,0 mol L⁻¹ de ácido clorídrico são adicionados e o meio fica sob agitação por mais 24 h, observando a formação de um precipitado branco, o qual foi filtrado e lavado com água deionizada (100 mL) e acetato de etila (100 mL). Foram obtidos 450 mg de 1,4-bis-ácido borônico-2,5-dihexiloxibenzeno (**HDBorAlq**) (21%) na forma de um pó branco após secagem a vácuo e temperatura ambiente.

FTIR (pastilhas de KBr, ν/cm^{-1}): 3356, 2939, 2860, 1507, 1381, 1294, 1040 e 719. **RMN ¹H (DMSO-d, δ/ppm):** 7,79ppm (s, 4H), 7,16 (s, 2H), 3,97 (t, 4H), 1,75 (p, 4H), 1,30 (m, 12H) e 0,86 (t, 6H). **RMN ¹³C (DMSO-d, δ/ppm):** 150,12, 146, 118,53, 68,3, 30,9, 28,7, 25,1, 22,0 e 13,9.

4.3.4 Procedimento de síntese de BipBr

Foram utilizados dois procedimentos experimentais diferentes.

1º) 2,5-Dibromopiridina (1,00 g, 4,33 mmol) foi adicionado a um balão 250 mL evacuado com argônio. Tolueno anidro (100 mL) foi adicionado com seringa seguido da adição de hexametildiestanho (0,69 g, 2,1 mmol). Argônio foi borbulhado e após 30 min sob agitação foram adicionados 0,140 g de [Pd(PPh₃)₄] (0,101 mmol) e o balão fechado. A mistura reacional foi deixada por 3 dias a 105 °C. Em seguida, a reação foi misturada a uma solução aquosa de EDTA (1,0 mol.L⁻¹, 25 mL) e agitada por 15 min. A fase aquosa foi extraída com clorofórmio tendo todas as fases orgânicas combinadas e secas com Na₂SO₄. Após evaporação do solvente o produto foi passado numa coluna cromatográfica (alumina, 5:1 hexano/acetato de etila). Foram obtidos 1,285 g de 5,5'-dibromo-2,2'-bipiridina (**BipBr**) com 35 % de rendimento.

2º) Num balão de 100 mL de uma boca 14/20 é adicionada vagarosamente com o auxílio de um funil de adição uma solução aquosa de HBr 47 % (7,4 mL, 64,0 mmol, 2 eqv) em 2,2'-bipiridina sólida (5,00 g, 32,0 mmol). A solução é agitada vigorosamente com o auxílio de barra magnética e o produto formado é filtrado em funil de Büchner, seco sob vácuo por 24 h e temperatura de 40 °C. São obtidos 3,61 g (36 %) de **4** (Figura 16). O procedimento de bromação é realizado da seguinte forma: com o auxílio de um funil de adição graduado é adicionado bromo molecular (1,2 mL, 22,70 mmol) em (**4**) (3,61 g, 11,35 mmol) num tubo de vidro borosilicato com boca 14/20, sob atmosfera inerte de N₂. O tubo é então selado e levado para estufa onde é aquecido até 180 °C por 72 h. O meio reacional é resfriado e então se abre o tubo, tratando o sólido com uma solução aquosa de tiosulfato de sódio (1,0 mol L⁻¹) para remover o bromo não reagido. Esta mistura é tratada com uma solução de hidróxido de sódio (1,0 mol L⁻¹). A fase aquosa é extraída com CH₂Cl₂, o qual é removido com rota-evaporação. O sólido obtido é recristalizado em CHCl₃, obtendo-se 0,6326 g de 5,5'-dibromo-2,2'-bipiridina (**BipBr**) (17,8 %) na forma de cristais alaranjados.

FTIR (pastilhas de KBr, ν/cm^{-1}): 3046, 1634, 1577, 1458, 1360, 1089, 816 e 726. **RMN ¹H (CDCl₃, δ/ppm):** 8,71 (d, 2H), 8,31 (d, 2H), 7,96 (dd, 2H). **RMN ¹³C (CDCl₃, δ/ppm):** 153,7, 150,3, 139,7, 122,2 e 121,5.

4.3.5 Procedimento de síntese de LaPPS 26

Foram utilizados quatro procedimentos experimentais diferentes.

1º) Em um frasco Schlenk 24/40 de 100 mL sob agitação contínua com barra magnética, são adicionados **BipBr** (0,292, 0,933 mmol), tris(dibenzilidenoacetona) dipaládio(0) (8,5 mg, 9,3 μmol , 1,0 % molar em relação ao composto bromado) e tris-ortotolilfosfina (6,2 mg, 20,0 μmol) em 40,0 mL de tolueno, sob atmosfera de argônio

à temperatura ambiente ($\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Uma alíquota de 12,0 mL (0,321 g, 2,33 mmol) de uma solução de K_2CO_3 ($1,0\text{ mol L}^{-1}$ desaeradas) é adicionada à mistura, desaeradas em seguida. Uma solução de **HDBorAlq** (0,343 g, 0,937 mmol) em 8,0 mL de etanol (desaeradas) é adicionada à mistura tolueno/água, que é então aquecida até $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, mantendo-se sob agitação por 48 h. Após esse tempo é resfriada e precipitada em metanol. O sólido amarelo é filtrado com funil simples. Esse sólido é dissolvido em clorofórmio, precipitado em metanol e filtrado em funil simples (o procedimento é repetido três vezes). O sólido obtido é seco a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e vácuo. Foram obtidos 180,0 mg de **LaPPS 26**, com um rendimento de 44 %.

2º) Em um frasco Schlenk 24/40 de 100 mL são adicionados **BipBr** (0,334 g, 1,064 mmol), **HDBorAlq** (0,397 g, 1,08 mmol) em 10 mL de THF desaeradas, e mantido sob agitação vigorosa. Uma alíquota de 13 mL (0,367 g, 2,66 mmol) de uma solução K_2CO_3 ($1,0\text{ mol L}^{-1}$, desaerada) é adicionada à mistura, desaerada novamente. Num segundo frasco Schlenk, uma mistura de [tris(dibenzilideno acetona)dipaladio(0)] (0,0195 g, 21 μmol , 2,0 % molar em relação ao composto bromado) e oxidi-2,1-fenileno) bis (difenilfosfina) (0,0229 g, 42,6 μmol) em 10 mL de THF é desaerada. As soluções são misturadas formando uma solução final bifásica. A mistura é então aquecida até $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ mantendo-se sob agitação por 72 h. Após esse tempo é resfriada e precipitada em metanol. O sólido amarelo é filtrado com funil simples. Esse sólido é dissolvido em clorofórmio, precipitado em metanol e filtrado em funil simples (o procedimento é repetido três vezes). O sólido obtido é seco à $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e vácuo, obtendo-se 120 mg (26 %) de **LaPPS 26**.

3º) Num frasco Schlenk 24/40 de 100 mL são adicionados **BipBr** (0,334 g, 1,064 mmol), **HDBorAlq** (0,397 g, 1,08 mmol) em 20 mL de tolueno desaerado, e mantido sob agitação vigorosa. Uma alíquota de 13,0 mL (0,367 g, 2,66 mmol) de uma solução K_2CO_3 ($1,0\text{ mol L}^{-1}$, desaerada) é adicionada à mistura, desaerada em seguida. Num segundo frasco Schlenk, uma mistura de [tretrakis(trifenil fosfina)paladio(0)] (0,0245 g, 21,0 μmol , 2,0 % molar em relação ao composto bromado) em 10 mL de tolueno é desaerado. As soluções são misturadas formando uma solução final bifásica. A mistura é então aquecida até $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ mantendo-se sob

agitação por 72 h. O sólido amarelo é filtrado com funil simples. Esse sólido é dissolvido em clorofórmio, precipitado em metanol e filtrado em funil simples (o procedimento é repetido três vezes). O sólido obtido é seco à 40 °C e vácuo, obtendo-se 227 mg (71%) de **LaPPS 26**.

4º) Num frasco Schlenk 24/40 de 250 mL são adicionados **BipBr** (0,925 g, 2,946 mmol), **HDBorAlq** (1,089 g, 2,976 mmol) em 100 mL de tolueno desaerado, e mantido sob agitação vigorosa. Uma alíquota de 8,0 mL (1,017 g, 7,40 mmol) de uma solução K_2CO_3 (1,0 mol L⁻¹, desaerada) é adicionada à mistura, desaerada em seguida. Num segundo frasco Schlenk uma mistura de [tetrakis(trifenilfosfina) paládio(0)] (0,0272 g, 24 µmol, 0,8 % molar em relação ao composto bromado) em 10,0 mL de tolueno é desaerada. As soluções são misturadas, formando uma solução final bifásica. A mistura é então aquecida até 90 °C mantendo-se sob agitação. Após 36 h são adicionados 50 mL de $CHCl_3$ desaerada à mistura reacional. Ao fim de 72 h de reação o sólido amarelo formado é filtrado com funil simples. Esse sólido é dissolvido em clorofórmio, precipitado em metanol e filtrado em funil simples (o procedimento é repetido três vezes). O sólido obtido é seco à 40 °C e vácuo, obtendo-se 1080 mg (85%) de **LaPPS 26**.

FTIR (KBr pellets, ν/cm^{-1}): 3046, 2968, 2925, 2849, 1596, 1517, 1265, 1089. **RMN 1H ($CDCl_3$, δ/ppm):** 8.92 (d, 2H), 8.45 (2d, 2H), 8.11 (2d, 2H), 7.10 (s, 2H), 4.00 (t, 4H), 1.75 (m, 4H), 1.25 (m, 12H), 0.87 (t, 6H). **RMN ^{13}C ($CDCl_3$, δ/ppm):** 13.0, 21.5, 24.7, 28.3, 30.4, 68.7, 114.5, 119.3, 126.9, 132.9, 136.7, 148.6, 149.7 e 153.5.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão discutidas nessa Tese a síntese e a caracterização dos compostos preparados durante o período entre 2006 e 2010, tanto para os monômeros e intermediários assim como a preparação do polímero. A rota escolhida transcorreu de maneira satisfatória, com bons rendimentos e índices de pureza. No entanto, a síntese dos compostos **HDBorAlq** e **BipBr** (Figura 16) não apresentou rendimentos elevados, mas que estão de acordo com os valores encontrados na literatura. A síntese do composto **HDBrAlq** apresentou resultados melhores que os obtidos anteriormente [94], com conversões de até 89 %. O composto **BipBr** (Figura 16) foi sintetizado utilizando duas rotas sintéticas [96,97], mas o rendimento de uma em relação a outra não foi superior.

O ligante 2,2'-bipiridina, presente na cadeia polimérica, tem sido extensivamente utilizado como um quelato devido a sua facilidade de funcionalização [98]. É facilmente conectado a uma cadeia polimérica, dependendo somente do tipo do grupo funcional. A produção desses polímeros utiliza as mesmas condições apresentadas no item sobre a síntese de polímeros π -conjugados (item 2.4). A presença de grupos aceptadores de elétrons (como os nitrogênios imina C=N no anel piridina) ajuda no entendimento das propriedades eletroluminescentes, como comentado na introdução. Esses grupos são também conhecidos por formarem complexos metálicos (polímeros contendo íons metálicos são usados normalmente como sensores químicos [99]), por possibilitarem o estudo de espécies protonadas (*N*-protonação) [66,99] e oxidadas (*N*-oxidação) [100], pela quaternização no nitrogênio imina com grupos R-X [101], pelo estudo das propriedades eletroquímicas [102], entre outras aplicações e estudos.

O material estudado nesta Tese foi produzido com base na minha Dissertação de Mestrado defendida em 2005 [94,95]. Mas, diferentemente do que foi feito naquela ocasião, onde o objetivo era produzir o polímero, caracterizá-lo estruturalmente e produzir um OLED a partir dele, o atual trabalho foca a caracterização fotofísica a partir de diferentes condições experimentais (todas em solução) de modo a obter um melhor entendimento de como uma estrutura

polimérica pode influenciar nas propriedades fotofísicas (e.g. absorção e emissão de fluorescência).

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS E MONÔMEROS

5.1.1 Síntese e caracterização de HDBr

A síntese de **HDBr** ocorre de acordo com o mecanismo de substituição eletrofílica aromática (na Figura 17 é apresentado um esquema simplificado do mecanismo).

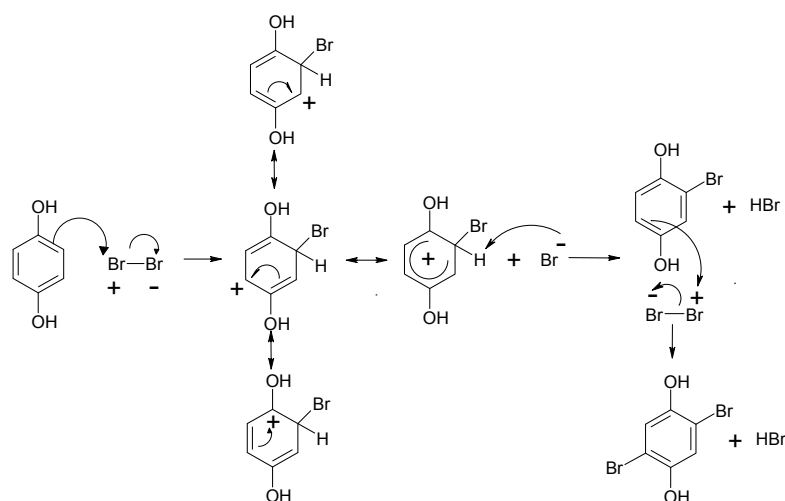


FIGURA 17: ESQUEMA DE SÍNTESE DO COMPOSTO **HDBr**, A PARTIR DA HIDROQUINONA.

A reação foi repetida várias vezes e foi observado um aumento da temperatura do balão depois da adição de bromo molecular. O material foi lavado várias vezes com água (para retirar o excesso de ácido acético), o que forneceu ao produto uma coloração branca. O produto tem forma de cristais brancos e a estrutura foi confirmada por FTIR e RMN ^1H e ^{13}C .

A caracterização do **HDBr** foi realizada inicialmente por FTIR em pastilhas de KBr (Figura 18). Apresenta banda entre 830-860 cm^{-1} característica de anel benzênico tetra-substituído, banda em 3260 cm^{-1} (ν O-H), 3085 cm^{-1} (ν C-H aromático) e 1420 cm^{-1} (δ C-O-H). Na região de 690-520 cm^{-1} há uma banda larga onde se encontra a banda de C-Br, sendo difícil sua observação. As regiões dos picos citados estão marcadas na Figura 18.

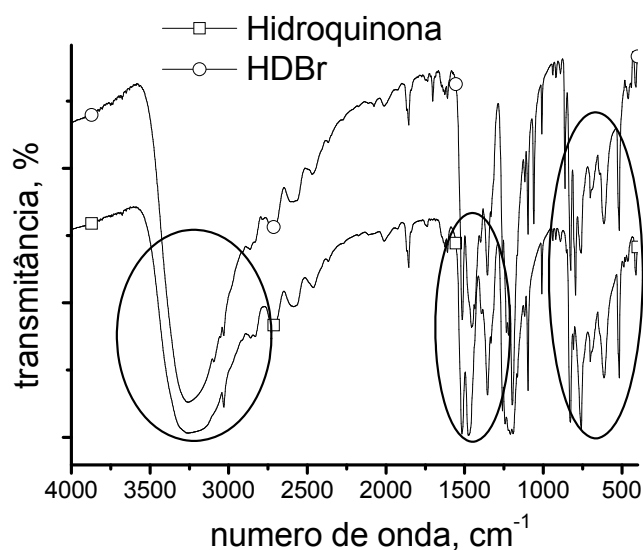


FIGURA 18: ESPECTROS DE FTIR EM PASTILHA DE KBr DOS COMPOSTOS HIDROQUINONA (QUADRADO) E **HDBr** (BOLA). A HIDROQUINONA É O REAGENTE DE PARTIDA NA FIGURA 17.

A análise de RMN ^1H realizada em espectrômetro 400 MHz, usando DMSO-d como solvente, é mostrada na Figura 19a. Além de o produto ter sido formado com sucesso, sua pureza é de aproximadamente 100 %, pois somente um pico em 7,04 ppm (s, 2H) apareceu na região dos aromáticos. O pico em 9,84 ppm (s, 2H) atribuído ao próton da hidroxila confirma a estrutura. Os outros dois picos em 2,49 e 3,35 ppm são atribuídos ao solvente (DMSO-d) e água presente no solvente, respectivamente.

A análise de RMN ^{13}C (Figura 19b), também realizada em espectrômetro 400 MHz, usando DMSO-d como solvente, apresentou três deslocamentos químicos: 108 ppm (C-Br), 119 ppm (C-H) e 147 ppm (C-OH).

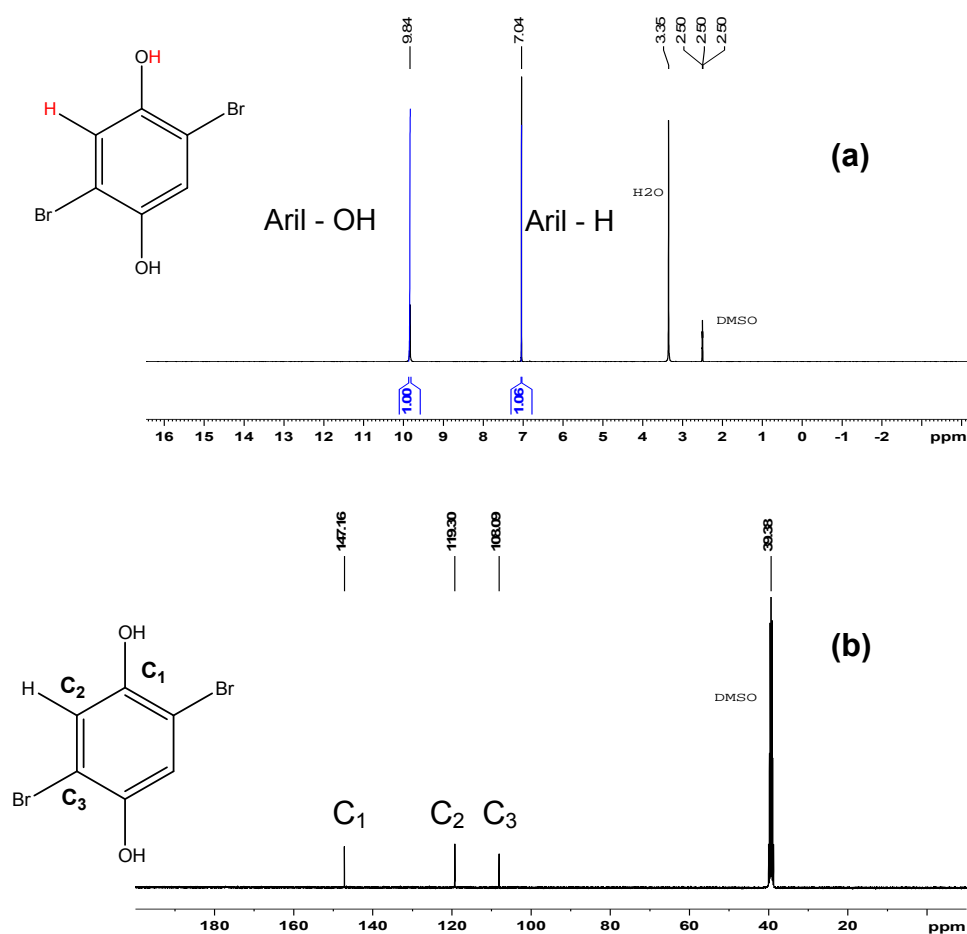


FIGURA 19: ESPETRO DE RMN ^1H DO COMPOSTO **HDBr** EM DMSO-D E SEM TMS (A). ESPETRO DE RMN ^{13}C DO COMPOSTO **HDBr** EM DMSO-D E SEM TMS (B).

5.1.2 Síntese e caracterização HDBrAlq

A síntese de **HDBrAlq** ocorre de acordo com o mecanismo de síntese de substituição nucleofílica bimolecular (a Figura 20 mostra um esquema simplificado do mecanismo).

A caracterização do **HDBrAlq** foi realizada inicialmente por FTIR em pastilhas de KBr (Figura 21). A banda referente à ν O-H desapareceu e bandas entre 3010 cm^{-1} e 2750 cm^{-1} , relativas a ν C-H CH_2 e CH_3 alifáticos, surgiram e foram assinaladas. As bandas de ν C=C em 1588 cm^{-1} e ν C-C em 1450 cm^{-1} , ambas

aromáticas, foram observadas. As bandas em 1260 cm^{-1} (ν R-O-Ar) e 1020 cm^{-1} (ν C-O) também ajudam a caracterizar o produto. Uma banda em 850 cm^{-1} de anel tetra-substituído e uma em 550 cm^{-1} revelam que a ligação C-Br está presente na molécula. As regiões dos picos citados estão marcadas na Figura 21.

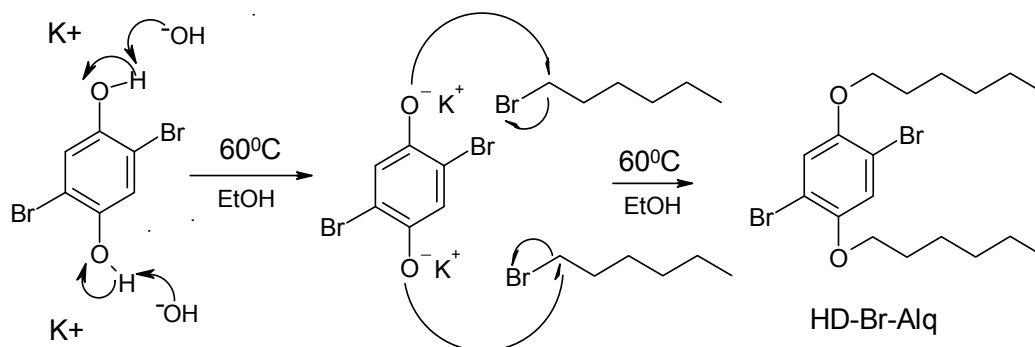


FIGURA 20: ESQUEMA DE SÍNTESE DO COMPOSTO **HD-Br-Alq**.

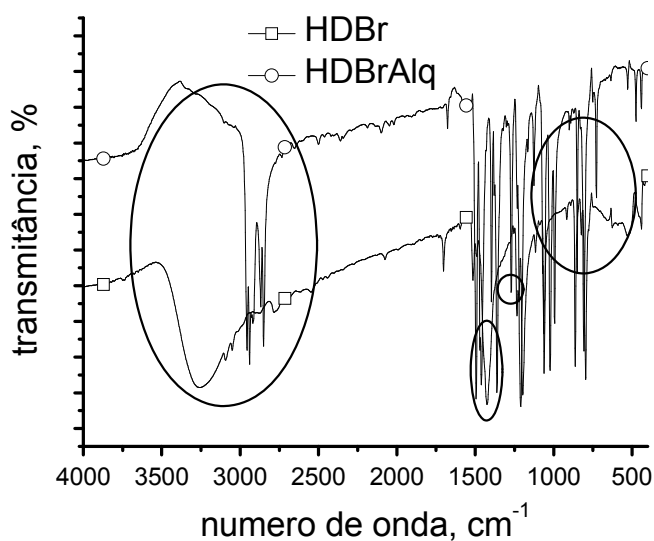


FIGURA 21: ESPECTROS DE FTIR EM PASTILHA DE KBr DOS COMPOSTOS **HDBr** (QUADRADO) E **HD-Br-Alq** (BOLA).

A análise de RMN ^1H do composto **HD-Br-Alq** realizada em espectrômetro 400 MHz, usando $\text{CHCl}_3\text{-d}$ como solvente e TMS como padrão interno, é mostrada na Figura 22a. Devido ao plano de simetria que a molécula possui há somente um deslocamento químico referente ao próton aromático em 7,09 ppm (s, 2H). Na parte alifática o primeiro pico é um tripleto em 3,95 ppm (4H) de próton ligado a carbono vizinho ao oxigênio.

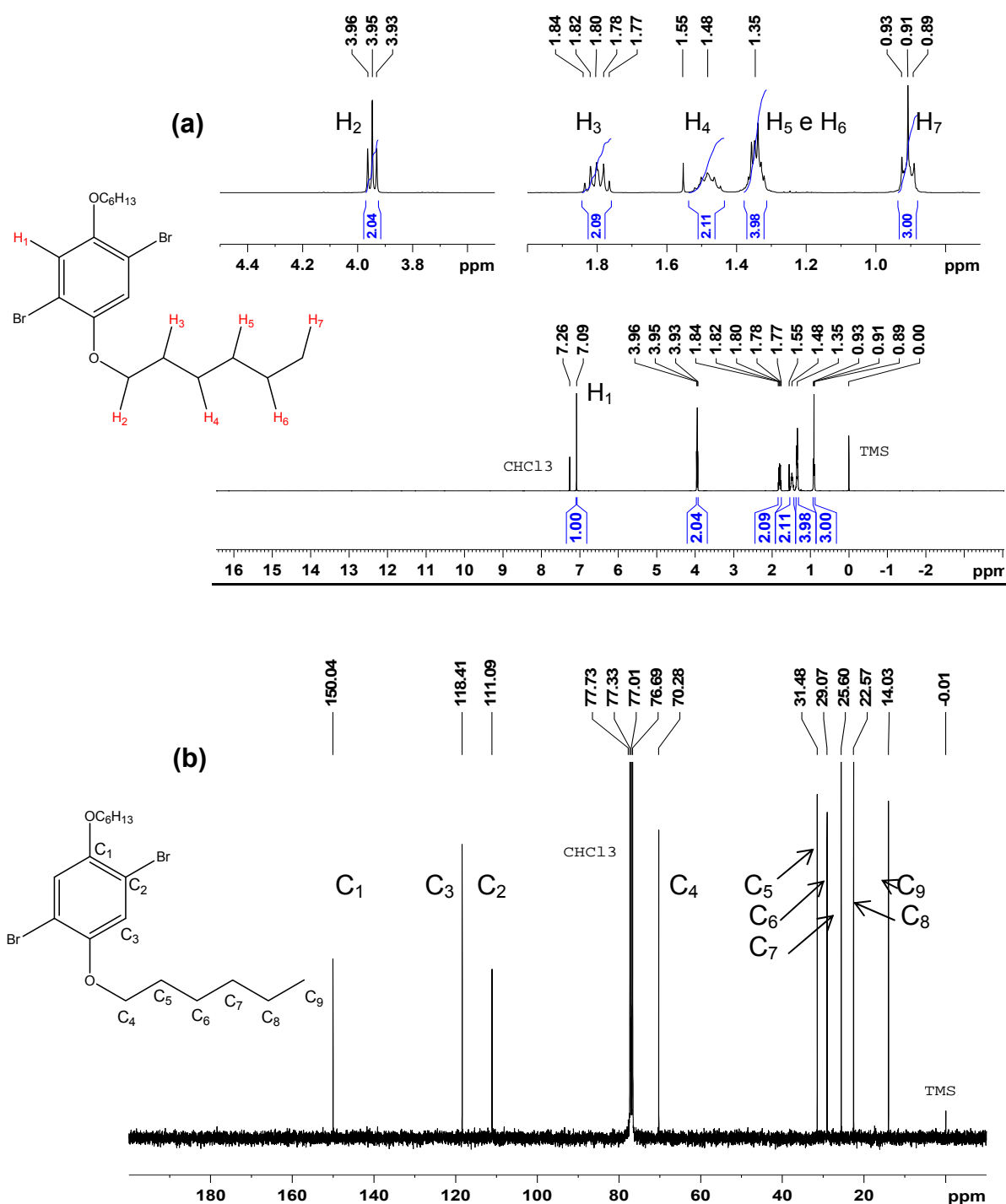


FIGURA 22: ESPECTRO DE RMN ^1H DO COMPOSTO **HDBrAlq** EM CDCl_3 , PADRÃO INTERNO TMS (A). ESPECTRO DE RMN ^{13}C DO COMPOSTO **HDBrAlq** EM CDCl_3 , PADRÃO INTERNO TMS (B).

Os outros picos observados foram: penteto entre 1,9-1,7 ppm (4H), dois multipletos entre 1,60-1,20 ppm (12H) e um triplete em 0,91 ppm (6H), todos referentes a prótons da parte alifática. A análise de RMN ^{13}C , também feita em espectrômetro 400 MHz, apresentou os esperados nove deslocamentos químicos

(mostrados na Figura 22b, em ppm): 14,0, 22,6, 25,6, 29,0, 31,5, 70,3, 111,1, 118,4 e 150,0.

5.1.3 Síntese e caracterização HDBorAlq

A síntese do composto **HDBorAlq** ocorre de acordo com o mecanismo de transmetalção (o esquema de síntese simplificado é apresentado na Figura 23).

A caracterização foi realizada inicialmente por FTIR em pastilhas de KBr (Figura 24). A banda em 3456 cm^{-1} (ν O-H) característica de hidroxilas e a banda em 1381 cm^{-1} (δ C-B) demonstram a presença do ácido borônico na molécula. As regiões dos picos citados estão marcadas na Figura 24.

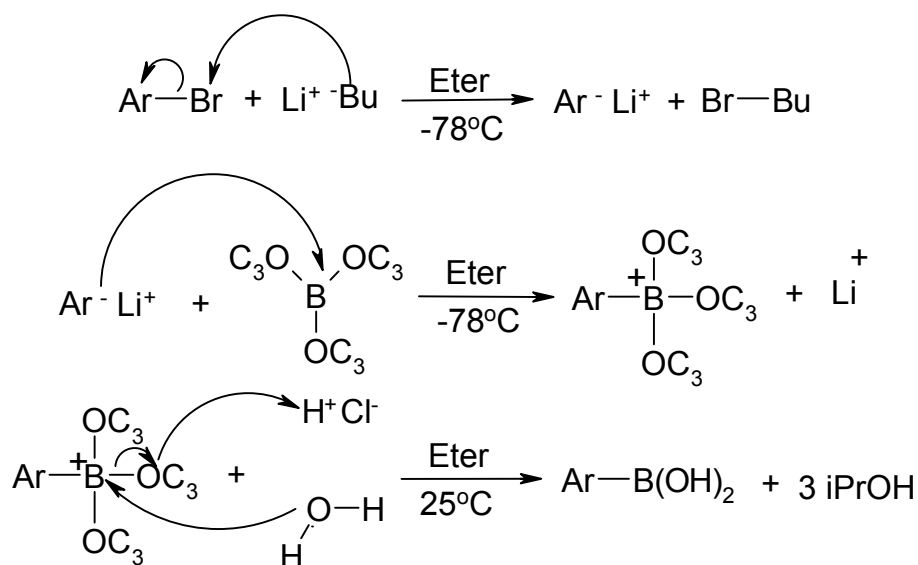


FIGURA 23: ESQUEMA DE SÍNTESE DO COMPOSTO **HDBorAlq**, ONDE Ar-Br É UM HALETO AROMÁTICO.

A análise de RMN ^1H foi realizada em espectrômetro 400 MHz, usando DMSO-d como solvente, e é mostrada na Figura 25a. Todos os picos esperados para esse composto foram observados: 7,79 ppm (s, 4H) e 7,16 ppm (s, 2H), referentes a próton da hidroxila do ácido borônico e do anel respectivamente, além

de 3,97 ppm (t, 4H, H-C-O), 1,75 ppm (p, 4H), 1,30 ppm (m, 12H) e 0,86 ppm (t, 6H), todos da cadeia alifática lateral. Os picos de água (δ em 3,35 ppm) e DMSO-d (δ em 2,49 ppm) são próprios do solvente utilizado.

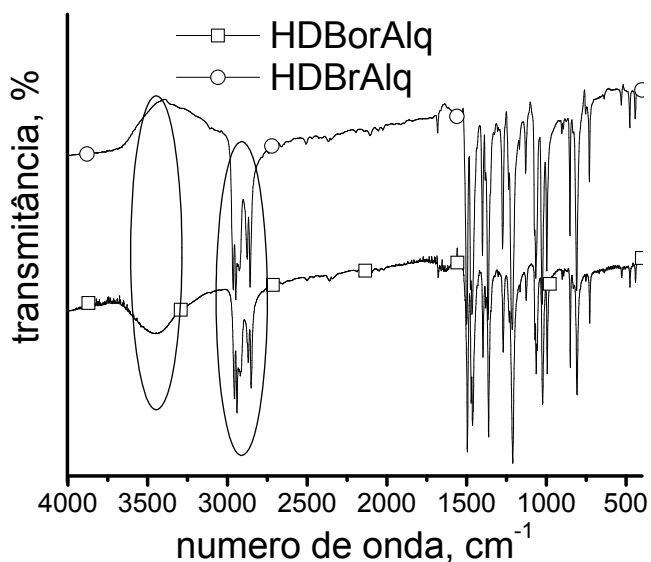
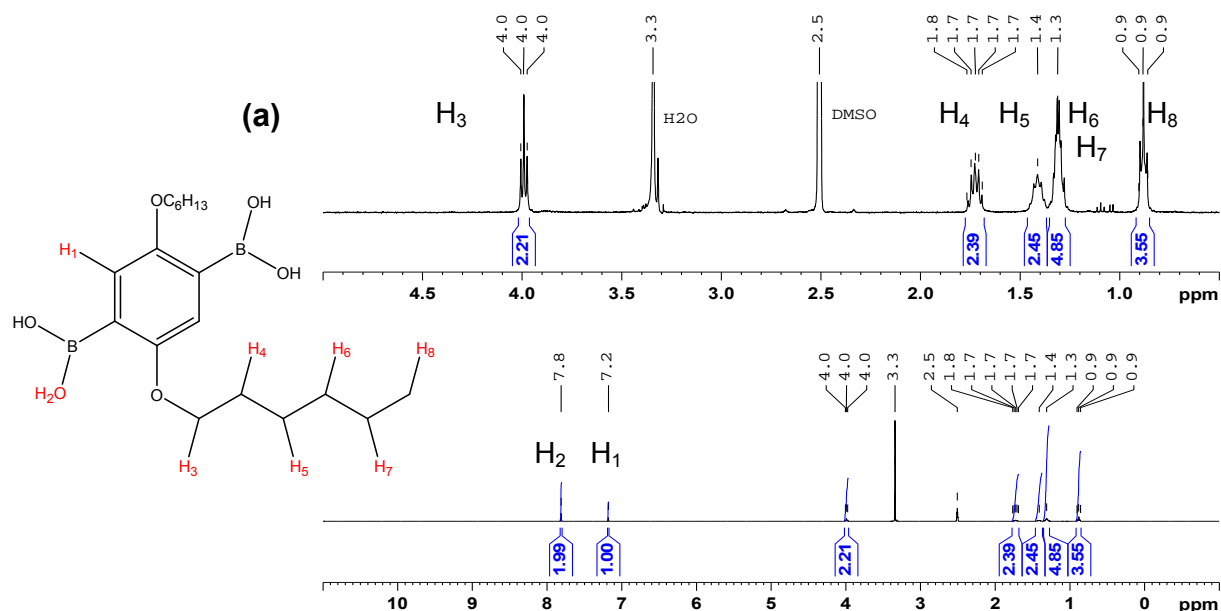


FIGURA 24: ESPECTROS DE FTIR EM PASTILHA DE KBr DOS COMPOSTOS **HDBrAlq** (BOLA) E **HDBorAlq** (QUADRADO).



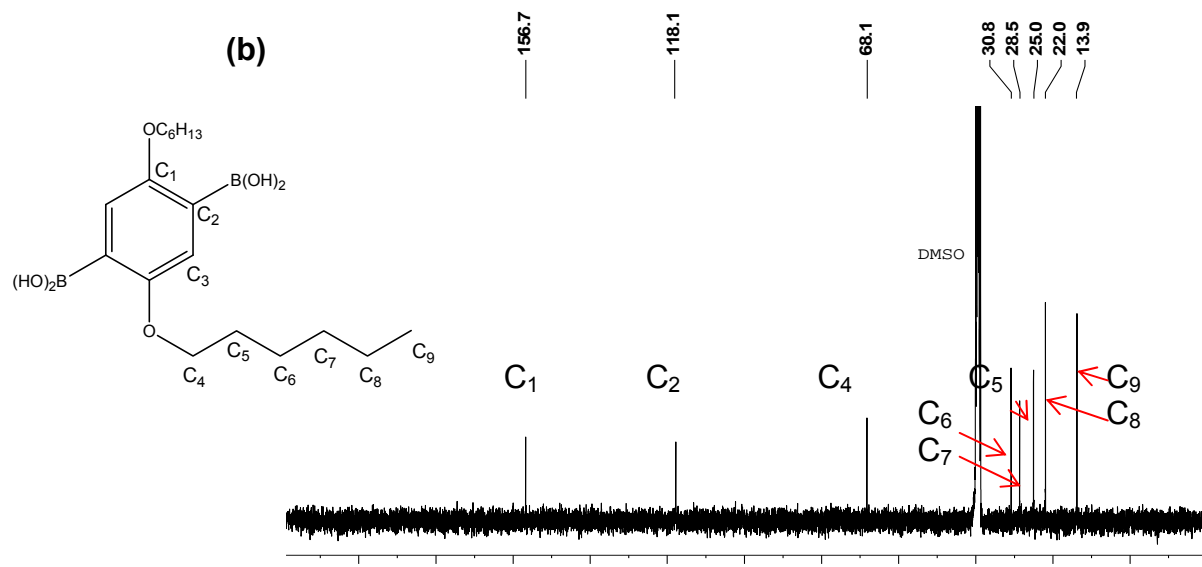


FIGURA 25: ESPECTRO DE RMN ^1H DO COMPOSTO **HDBorAlq** EM DMSO-D (A). ESPECTRO DE RMN ^{13}C DO COMPOSTO **HDBorAlq** EM DMSO-D (B).

O espectro de RMN ^{13}C , também coletado em espectrômetro 400 MHz, apresentou oito deslocamentos químicos (mostrados na Figura 25b, em ppm): 150,12, 118,53, 68,3, 30,9, 28,7, 25,1, 22,0 e 13,9. Somente o deslocamento para o carbono C-B não foi observado.

5.1.4 Síntese e caracterização BipBr

A síntese do composto **BipBr** ocorre de acordo com o mecanismo de substituição eletrofílica aromática (o esquema de síntese simplificado é apresentado na Figura 26).

A caracterização por FTIR em pastilhas de KBr apresentou uma banda na região de $500\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ (ν C-Br) e outra em 725 cm^{-1} atribuída a anel aromático substituído, a banda de Ar-Ar do anel bipyridina surge em aproximadamente 1000 cm^{-1} , enquanto que as bandas em 1548 cm^{-1} (ν C=C), em 1658 cm^{-1} (ν C=N) e em

3000 cm^{-1} (ν C-H anel aromático) ajudam a caracterizar o produto. As regiões dos picos citados estão marcadas na Figura 27.

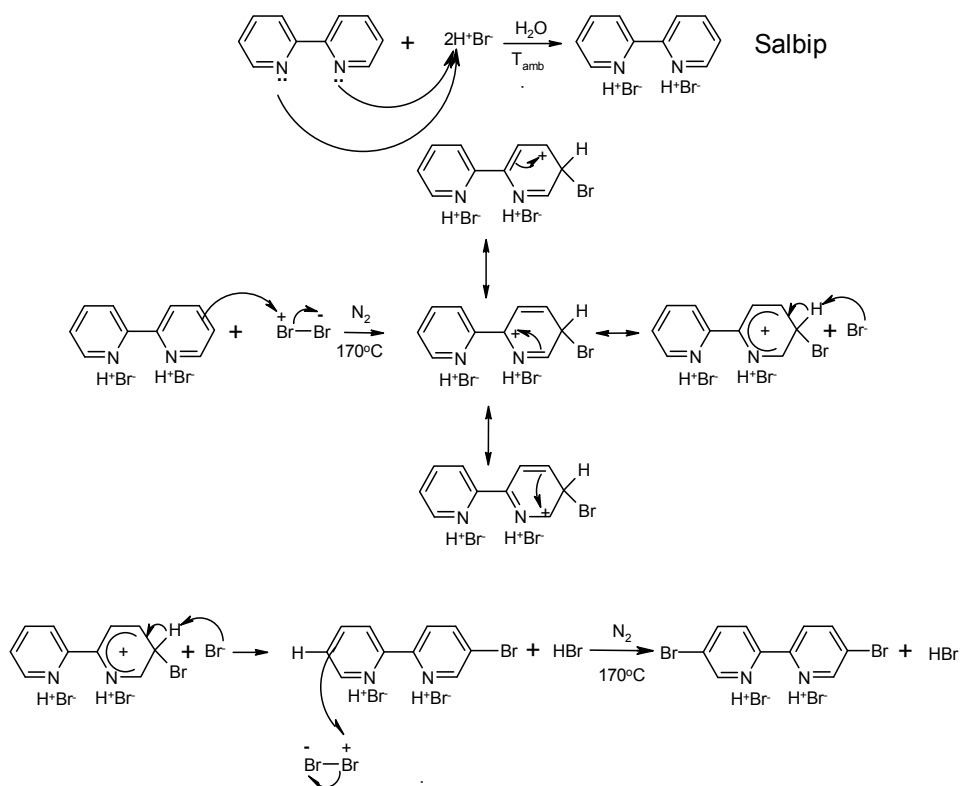


FIGURA 26: ESQUEMA DE SÍNTESE DO COMPOSTO **BipBr**.

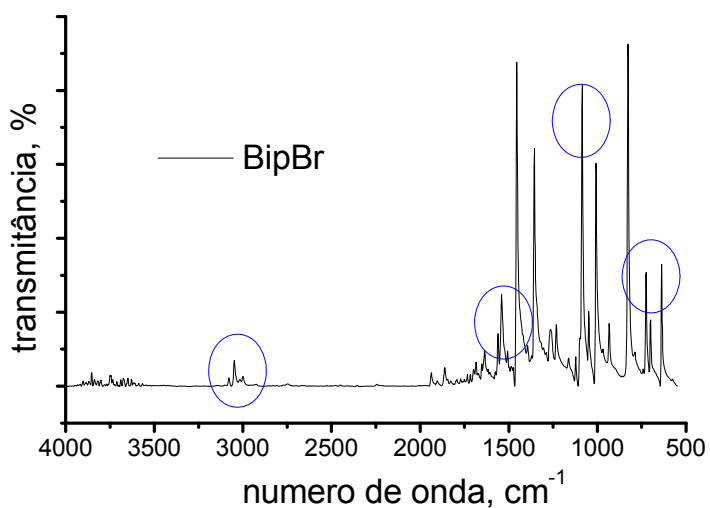


FIGURA 27: ESPECTRO DE FTIR EM PASTILHA DE KBr DO COMPOSTO **BipBr**.

A caracterização por RMN ^1H foi realizada em espectrômetro 400 MHz, usando $\text{CHCl}_3\text{-d}$ como solvente (Figura 28a). Foram observados deslocamentos

químicos em: 8,71 ppm (dd, 2H), 8,31 ppm (dd, 2H) e 7,94 ppm (dd, 2H), o que já era de se esperar devido ao plano de simetria da molécula. A análise de RMN ^{13}C apresentou cinco picos (em ppm): 121,4, 122,2, 139,6, 150,2 e 153,7. Todos os picos estão mostrados na Figura 28b.

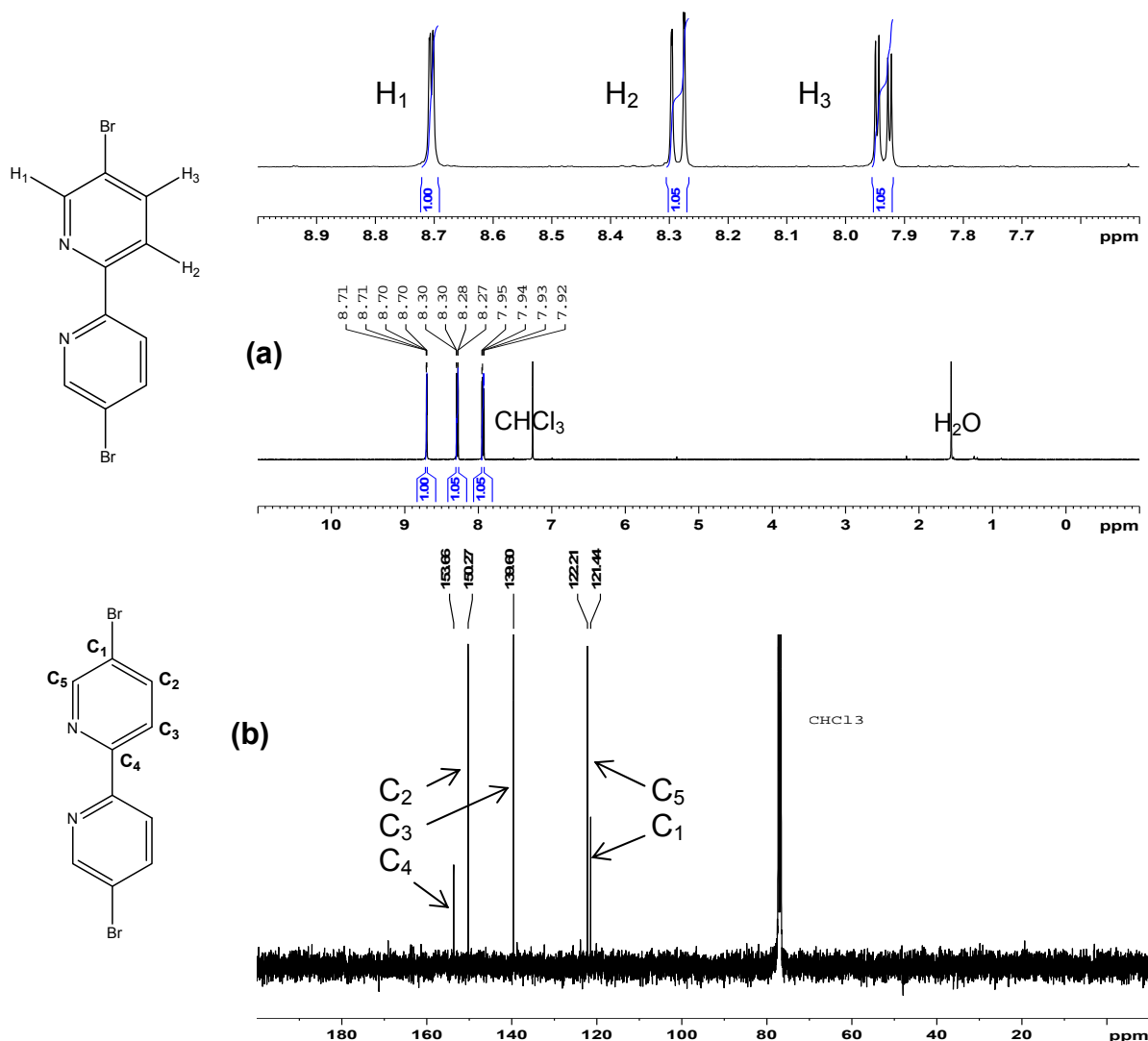


FIGURA 28: ESPECTRO DE RMN ^1H DO COMPOSTO **BipBr** EM $\text{CHCl}_3\text{-D}$ (A). ESPECTRO DE RMN ^{13}C DO COMPOSTO **BipBr** EM $\text{CHCl}_3\text{-D}$ (B).

5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO LAPPS 26

A síntese do polímero foi feita usando procedimentos apresentados em literatura, modificando somente o tipo de catalisador, solvente e as relações molares

entre os monômeros. Foram obtidas massas molares em torno de 4-5 kD, valores para M_w , com índices de polidispersão (PD) entre 1,5 e 3. A rota sintética e a estrutura do polímero estão apresentadas na Figura 16. O material possui boa solubilidade em solventes orgânicos como clorofórmio (CHCl_3) e tolueno, e solubilidade moderada em tetrahidrofurano (THF) e diclorometano (CH_2Cl_2).

Embora o polímero não apresente alta massa molar (de oito a treze unidades repetitivas em média), as propriedades fotofísicas são representativas da estrutura macromolecular, pois a literatura afirma que polímeros contendo grupamentos 2,2'-bipiridina apresentam comprimento de conjugação efetivo de duas unidades cromofóricas [103]. Os valores de M_w são mostrados na Tabela 3.

TABELA 3: RESULTADOS DE ANÁLISE DE GPC E CONVERSÃO OBTIDOS PARA AS TRÊS PRIMEIRAS REAÇÕES. PARA A QUARTA REAÇÃO NÃO FOI POSSÍVEL AVALIAR OS VALORES DE MASSA MOLAR DEVIDO À BAIXA SOLUBILIDADE.

Síntese	Mn	Mw	PD	N	Conversão %	# (mg)
Pol 1	1943	5585	2,87	12-13	26	120
Pol 2	1871	3012	1,61	6-7	25	130
Pol 3	2497	4417	1,77	9-10	71	227
Pol 4	-	-	-	-	85	1080

Percebeu-se, no entanto, que sempre havia uma necessidade de filtragem do material antes da análise em GPC, indicando que as medidas de GPC eram relativas somente à fração solúvel, sobrando uma fração insolúvel no filtro e que certamente possuía maiores massas molares. Isso ficou mais óbvio na quarta síntese onde houve uma maior dificuldade na dissolução do polímero, mesmo em clorofórmio, considerado o melhor solvente. Até agora não foi possível estimar um valor de massa molar para essa reação.

Os espectros de FTIR para cada síntese foram obtidos a partir de pastilhas de KBr e estão apresentados na Figura 29. A 1° e 2° reações apresentam espectros semelhantes com poucas diferenças em relação a 3° e 4° reações. De qualquer forma, os espectros são muito semelhantes variando somente a intensidade das bandas. As bandas referentes ligações C-H alifático e aromático estão presentes

entre 2800 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} , assim como C=C e C=N na região de $1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ e das ligações Ar-Ar em aproximadamente 1100 cm^{-1} .

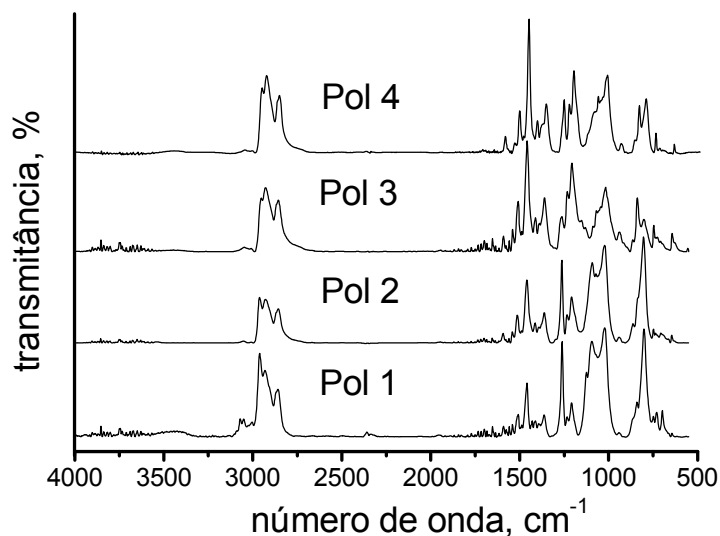


FIGURA 29: FTIR EM PASTILHAS DE KBr, PARA AS QUATRO REAÇÕES DE **LaPPS 26**.

A análise estrutural continuou através de RMN com medidas feitas em espectrômetro de 400 MHz, usando $\text{CHCl}_3\text{-d}$ como solvente e TMS como padrão interno. Na Figura 30a é mostrado o espectro de RMN ^1H . Os deslocamentos esperados para a região aromática do espectro foram integrados e os valores são muito próximos do esperado, com alguns desvios na região de alto campo. Para a região entre 0 ppm e 4 ppm observou-se um maior desvio na integração, devido a uma possível presença de água. De qualquer forma, o espectro de RMN ^1H apresentou os picos esperados para esta estrutura.

Para as análises de carbono, os resultados das análises apresentaram todos os picos esperados (quatorze). Uma tabela com cada deslocamento químico de RMN ^{13}C junto com seu respectivo carbono estão apresentados na Figura 30b, junto com o espectro de ressonância de carbono para esta estrutura.

O **Lapps 26** apresenta boa resistência térmica com perda de massa de 10 % somente após os 400°C como apresenta a Figura 31a, a qual mostra quatro curvas termogravimétricas, uma para cada síntese.

As análises de calorimetria exploratória de varredura (DSC, mostradas na Figura 31b) não foram conclusivas no que diz respeito às transições térmicas.

Inflexões características de transição vítrea não foram observadas, talvez pelo pequeno comprimento das cadeias, e os picos observados em -73 °C e -45 °C não podem ser assinalados como fusão/cristalização [104], uma vez que os difratogramas de raios-X (Figura 32) apresentaram o perfil de picos largos com um halo característico dos materiais amorfos.

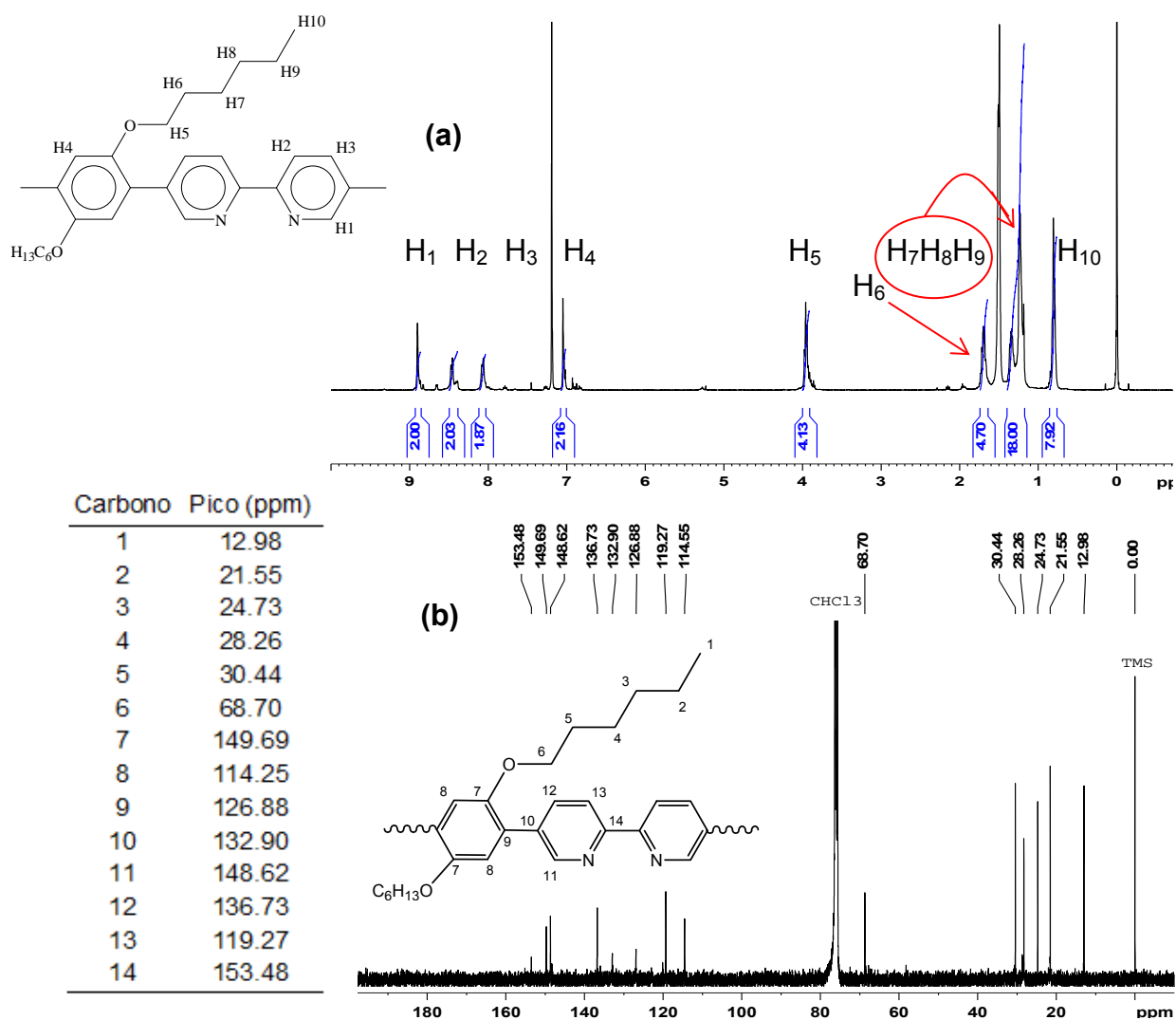


FIGURA 30: ESPECTROS DE RMN ^1H DO COMPOSTO **LaPPS 26** EM $\text{CHCl}_3\text{-D}$ E TMS COMO PADRÃO INTERNO (A). ESPECTROS DE RMN ^{13}C DO COMPOSTO **LaPPS 26** EM $\text{CHCl}_3\text{-D}$ E TMS COMO PADRÃO INTERNO (B). A ESTRUTURA DO MERO E SEUS RESPECTIVOS PICOS TAMBÉM SÃO APRESENTADOS.

Adicionalmente, os valores encontrados para aquelas transições, observadas na Figura 31b, são muito baixos, indicando que a temperatura de transição vítrea estaria mais abaixo ainda.

As interações tipo π provenientes dos anéis aromáticos poderiam induzir uma ordenação de pequeno alcance por empacotamento intermolecular. A existência desse ordenamento tornou-se mais evidente na difratometria de raios-X, uma vez que a literatura relata que polímeros com estrutura semelhante, e que possuem grupos alcoxi na cadeia lateral, possuem picos nas mesmas regiões encontradas no difratograma do **LaPPS 26** [105,106,107]. Foram observados três picos de difração, mostrados na Figura 32.

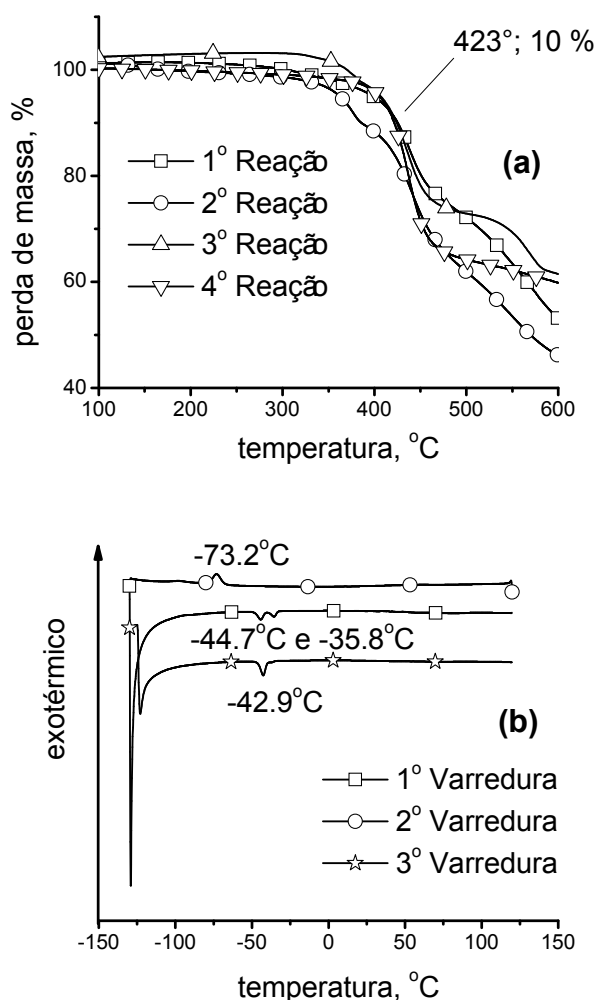


FIGURA 31: TGA DAS QUATRO REAÇÕES (A). DSC PARA A 1° REAÇÃO (B).

O pico em $2\theta = 5.26^\circ$ ($d = 16.8 \text{ \AA}$) pode ser considerado como a distância entre as cadeias principais separadas pelos grupos hexiloxi, característica já observada em outros trabalhos [105,106,107]. Já o segundo pico, em $2\theta = 21.40^\circ$ ($d = 4.15 \text{ \AA}$), é mais intenso que o primeiro, e é considerado como sendo a distância

entre os grupos hexiloxi intra e/ou intercadeia. De acordo com a literatura, grupos alquil tem um diâmetro de aproximadamente 5 Å, e o empacotamento de tais grupos gera picos nessa região [105]. Yasuda e col. dizem que no estado sólido esse ordenamento causa uma maior interação intercadeia, deslocando os picos de absorção e emissão para o vermelho. Além disso, a formação dessa estrutura ordenada é considerada desvantajosa para a eletroluminescência, embora seja vantajosa para maiores mobilidades de portadores de carga em filmes poliméricos [105]. O terceiro pico ($2\theta = 42.92^\circ$, $d = 2.16$ Å) é assinalado como um pico de segunda ordem do pico em $2\theta = 21.40^\circ$.

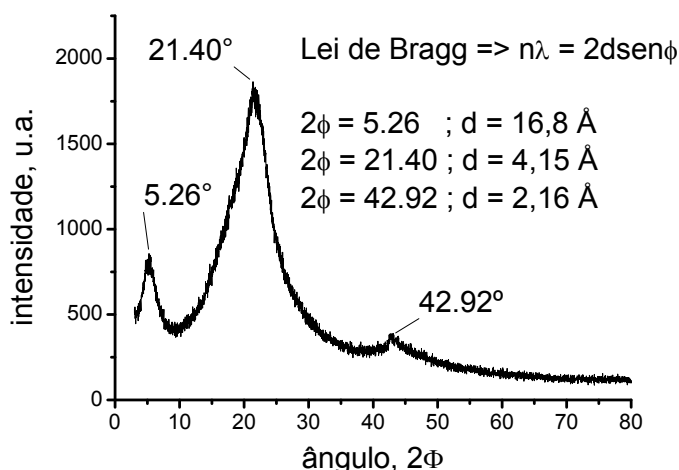


FIGURA 32: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO **LaPPS 26** EM PÓ.

Foi feita uma varredura fotoeletrônica de raios-X (XPS), onde o feixe de raios-X gerados não atinge mais do que dez camadas de átomos da superfície do filme preparado para a análise e, portanto, o resultado refere-se a uma estatística do que há na superfície do filme. Foram observados três picos como mostra a Figura 33: carbono 1s (285 eV), nitrogênio 1s (399 eV) e oxigênio 1s (533 eV).

Esse resultado já era esperado já que a estrutura é basicamente constituída destes três elementos além de hidrogênio. Um detalhe importante dessa técnica é que o ambiente químico em que se encontra o átomo (e.g. tipo de ligação, o átomo que está ligado e qual o estado de oxidação) tem influência no resultado. Entre 100 eV e 200 eV há a presença do pico do silício 2p e 2s, explicado pela presença de óxido de silício (SiO_2 , presente no porta amostra).

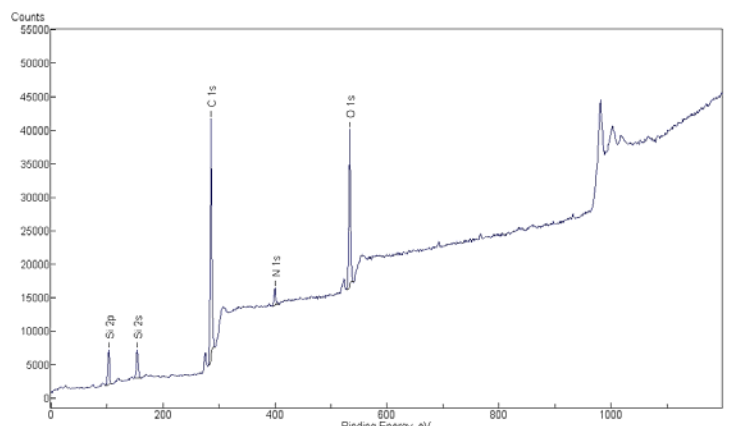


FIGURA 33: ESPECTRO DE XPS DE **LaPPS 26** NA FORMA DE FILME.

5.3 CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA DO LAPPS 26

Optou-se por continuar o estudo utilizando somente o material obtido na primeira reação, a qual apresentou o melhor valor de massa molar, e espectros de melhor resolução.

5.3.1 Absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência

Foram preparadas soluções de tolueno e clorofórmio em diferentes concentrações (de 10^{-5} mol L⁻¹ até 10^{-3} mol L⁻¹) para as análises de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis). Não foram observadas mudanças nos espectros quando a concentração variou ou, quando diferentes solventes (diferentes polaridades) foram empregados. Pode-se afirmar então que em tais condições o EF de energia não foi afetado e que não houve solvatocrômismo. As Figuras 34a e 34b mostram os espectros de UV-Vis para soluções de CHCl₃ e tolueno, em diferentes concentrações.

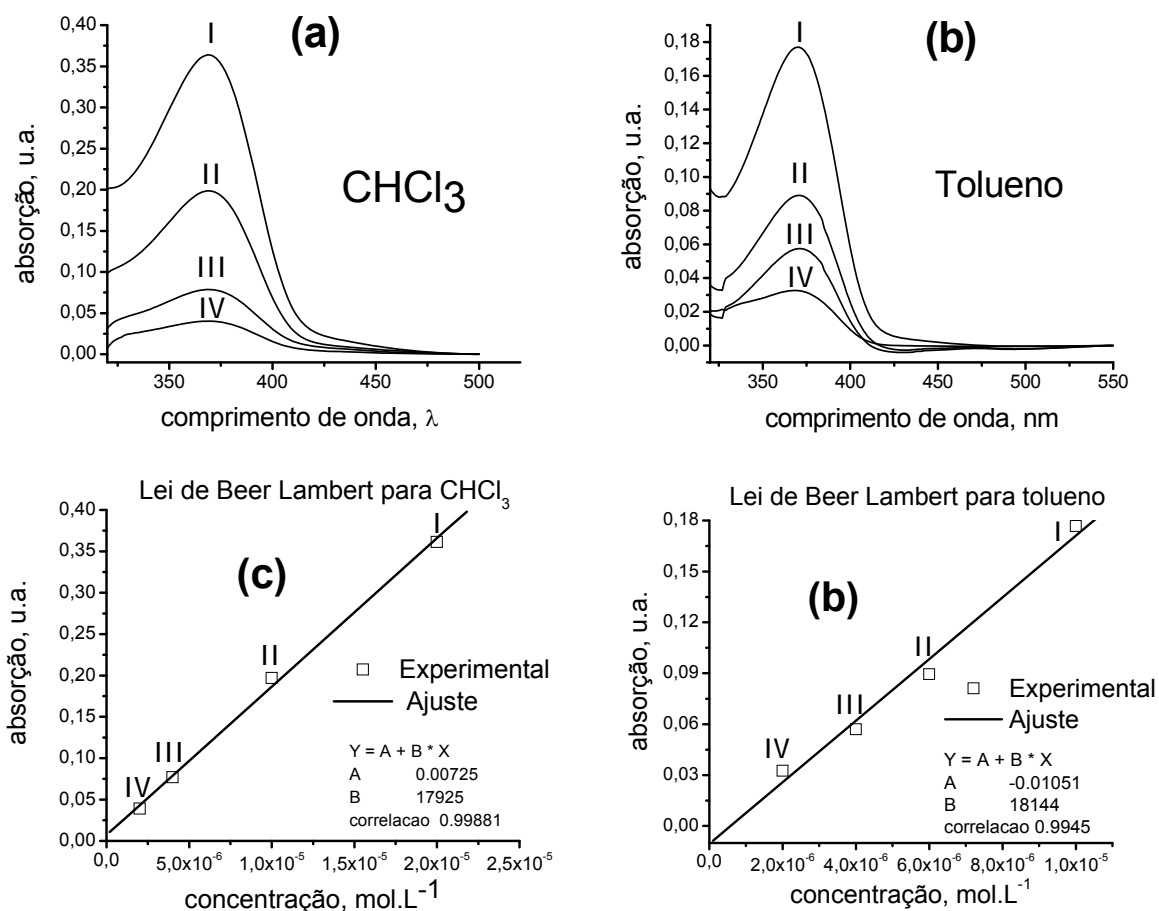


FIGURA 34: ESPECTROS DE ABSORÇÃO EM CHCl₃ **(A)** E EM TOLUENO **(B)**. CURVAS CONCENTRAÇÃO *versus* ABSORÇÃO (LEI DE BEER-LAMBERT) PARA O CHCl₃ **(C)** E TOLUENO **(D)**. AS CONCENTRAÇÕES DE CADA CURVA EM **(A)** E **(B)** ESTÃO MOSTRADAS EM **(C)** E **(D)**, RESPECTIVAMENTE.

Um máximo de absorção foi observado em 370 nm (referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$) para todas as concentrações e solventes, com limite de absorção em 410 nm. O coeficiente de absorvidade molar (ϵ) foi calculado usando a Lei de Beer-Lambert e o valor médio, entre CHCl₃ e tolueno, foi de $\epsilon = 18000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. As curvas utilizadas para o cálculo de ϵ são mostradas nas Figuras 34c e 34d. Foi também observado que os valores obtidos para as soluções aeradas e desaeradas foram semelhantes.

Os espectros de fluorescência foram coletados num espectrofluorímetro convencional utilizando as mesmas condições empregadas para as análises de UV-Vis. Os picos de emissão máximos foram em 426 nm/tolueno e 432 nm/CHCl₃ (Figura 35) quando o comprimento de onda de excitação (λ_{exc}) era 370 nm. Não

houve mudanças nesses picos quando a excitação era de 385 nm ou 410 nm. Os espectros de fluorescência apresentaram ombros em 443 nm e 449 nm, para o tolueno e CHCl_3 , respectivamente.

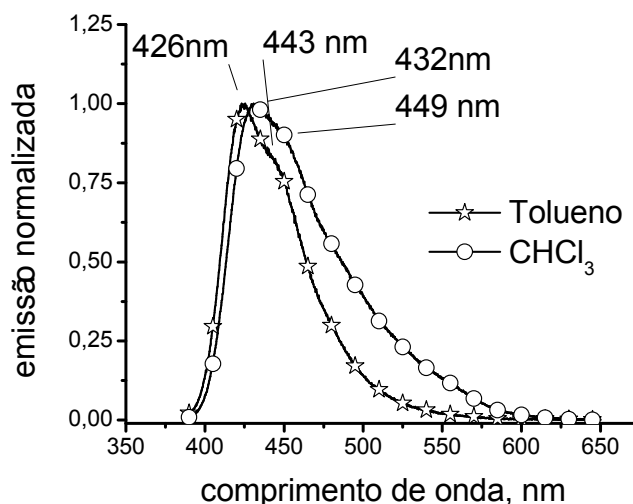


FIGURA 35: ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA DO **LaPPS 26**, EM SOLUÇÃO DE CHCl_3 E TOLUENO. CONCENTRAÇÃO $10^{-5} \text{ MOL.L}^{-1}$.

5.3.2 Tempos de vida do estado eletronicamente excitado (τ)

Para a determinação dos tempos de vida do estado eletronicamente excitado (τ) do **LaPPS 26** foram preparadas soluções de tolueno e CHCl_3 , aeradas e desaeradas, variando a concentração de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ até $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Na Figura 36 são mostradas as imagens obtidas em *Streak Camera* das medidas de tempo de vida para as soluções de tolueno (em várias concentrações, com e sem oxigênio), mostrando que o aspecto do espectro de fluorescência não mudou, a não ser no caso da Figura 36f.

As imagens da Figura 36 são espectros de fluorescência invertidos, isto é, são imagens especulares do espectro real. O comprimento de onda (em nanômetros) aumenta da direita pra esquerda (eixo X). Já no eixo Y tem-se o tempo

de decaimento (em picosegundos), enquanto que o eixo Z, que corta perpendicularmente a folha, é a intensidade (em unidades arbitrárias).

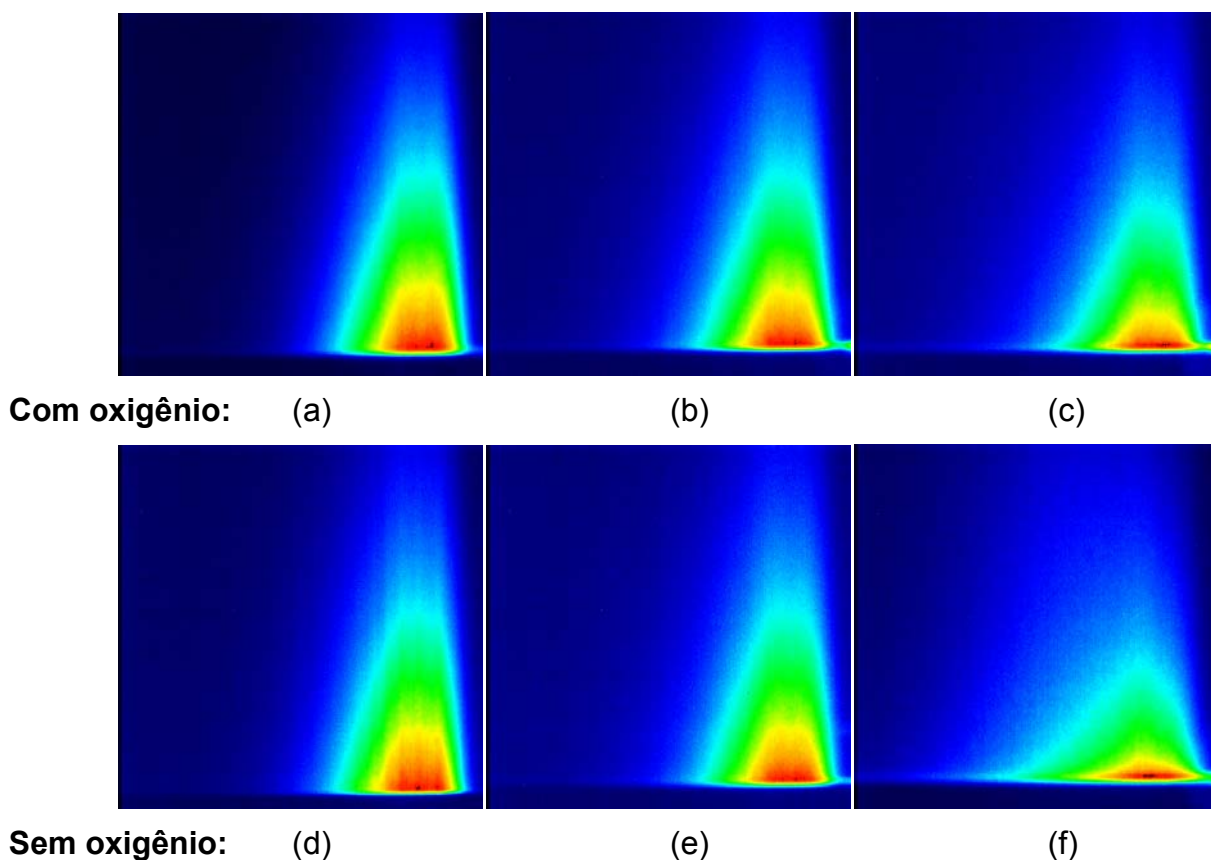


FIGURA 36: IMAGENS OBTIDAS EM STREAK CAMERA DAS MEDIDAS DE τ PARA AS SOLUÇÕES TOLUENO AERADAS ((A) 10^{-3} MOL.L $^{-1}$, (B) 10^{-4} MOL.L $^{-1}$, (C) 10^{-5} MOL.L $^{-1}$) E DESAERADAS ((D) 10^{-3} MOL.L $^{-1}$, (E) 10^{-4} MOL.L $^{-1}$, (F) 10^{-5} MOL.L $^{-1}$).

Os espectros de fluorescência obtidos em *Streak Camera* para o tolueno apresentaram apenas um pico de emissão em aproximadamente 440 nm (Figura 37a e Figura 37b, para soluções aeradas e desaeradas, respectivamente). Os valores de τ mudaram pouco, existindo somente um valor fora do esperado para a solução desaerada 10^{-5} mol.L $^{-1}$, o qual será comentado a seguir. Nas Figuras 37c e 37d são mostrados as curvas de decaimento para as soluções aeradas e desareadas, respectivamente.

Os dados obtidos para o tolueno, listados na Tabela 4, não apresentaram mudanças significativas, com valores tempo de vida um pouco maiores para as soluções desaeradas. Somente o valor obtido para solução 10^{-5} mol.L $^{-1}$ (sem O $_2$) não foi compreendido, ficando abaixo do esperado, com $\tau = 530$ ps.

TABELA 4: DADOS DE TEMPO DE VIDA (τ) PARA SOLUÇÕES DE CHCl_3 DESAERADAS E NÃO DESAERADAS: (A) PICO EM 437 nm; (B) PICO EM 445 nm; (C) PICO EM 540 nm; (D) NÃO FOI OBSERVADO PICO EM 540 nm PARA AS SOLUÇÕES DESAERADAS DE CHCl_3 E $10^{-3} \text{ MOL.L}^{-1}$.

C (mol L^{-1})	tolueno		clorofórmio		
	com O_2	sem O_2	com O_2	sem O_2	
10^{-3}	825 ps ^a	910 ps ^a	980 ps ^b	910 ps ^b	- ^d
10^{-4}	810 ps ^a	885 ps ^a	850 ps ^b	697 ps ^b	1250 ps ^c
10^{-5}	852 ps ^a	530 ps ^a	690 ps ^b	580 ps ^b	1110 ps ^c

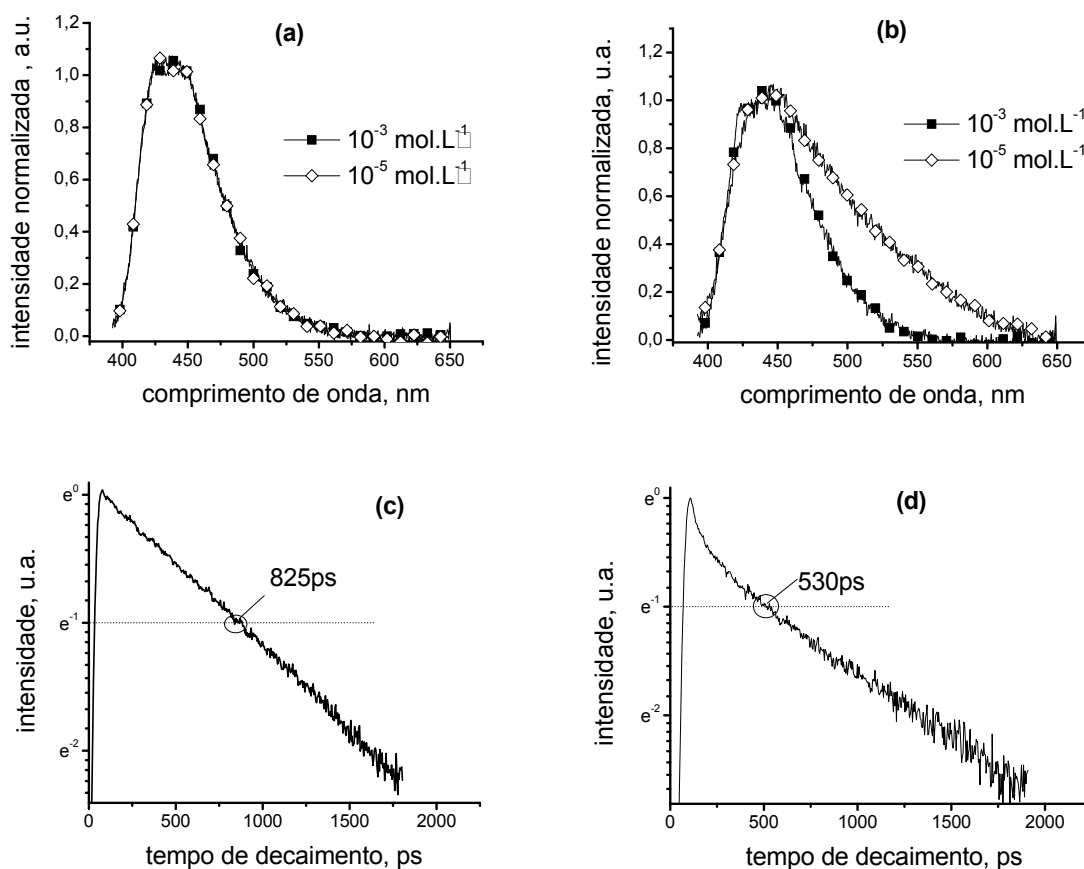


FIGURA 37: ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA OBTIDOS EM *STREAK CAMERA* PARA SOLUÇÕES DE TOLUENO AERADAS (A) E DESAERADAS (B). CURVAS DE DECAIMENTO PARA SOLUÇÕES DE TOLUENO AERADAS (C) E DESAERADAS (D), AMBAS $10^{-5} \text{ MOL.L}^{-1}$.

Já para soluções em CHCl_3 foram observadas várias mudanças, como pode ser observado nas imagens obtidas em *Streak Camera* (mostradas na Figura 38a-f) para as medidas de tempo de decaimento. Nota-se que há uma mudança radical em comparação àquelas imagens obtidas para as soluções de tolueno.

Nas amostras contendo oxigênio os espectros de fluorescência obtidos em *Streak Camera* (Figura 39a) apresentaram um deslocamento batocrômico em

relação aos espectros coletados em fluorímetro (de 432 nm para 445 nm). Os espectros de emissão para soluções diluídas ($10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) apresentaram um ombro em aproximadamente 540 nm. A Tabela 4 mostra que o tempo de vida (pico em 445 nm) para esta solução é menor do que o observado em tolueno nas mesmas condições, indicando que o estado excitado é menos estável em CHCl_3 do que em tolueno.

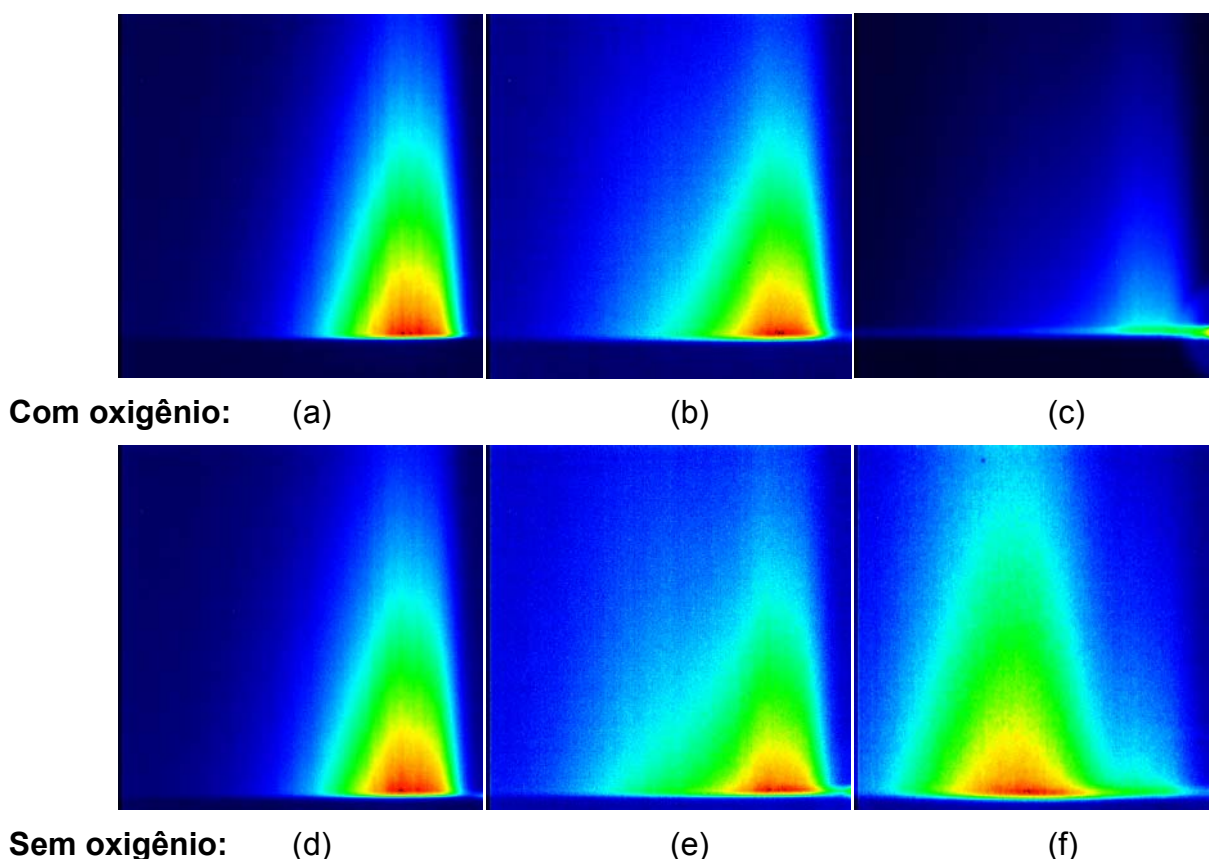


FIGURA 38: IMAGENS OBTIDAS EM *STREAK CAMERA* DAS MEDIDAS DE τ PARA AS SOLUÇÕES CHCl_3 AERADAS ((A) $10^{-3} \text{ MOL.L}^{-1}$, (B) $10^{-4} \text{ MOL.L}^{-1}$, (C) $10^{-5} \text{ MOL.L}^{-1}$) E DESAERADAS ((D) $10^{-3} \text{ MOL.L}^{-1}$, (E) $10^{-4} \text{ MOL.L}^{-1}$, (F) $10^{-5} \text{ MOL.L}^{-1}$).

Nas soluções desaeradas (Figura 39b) os resultados mostram que tanto a região de emissão como o tempo de vida dependem da concentração. Para soluções mais concentradas ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) há somente um pico em 445 nm. Para as menos concentradas ($10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) o pico foi deslocado para 540 nm, enquanto que para os valores intermediários ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) ambos os picos (445 nm e 540 nm) são observados. O tempo de vida para 445 nm é menor para soluções aeradas em todas as concentrações (ver Tabela 4) e para 540 nm é maior, sugerindo uma maior estabilidade dessas espécies (ver Figuras 39c e 39d).

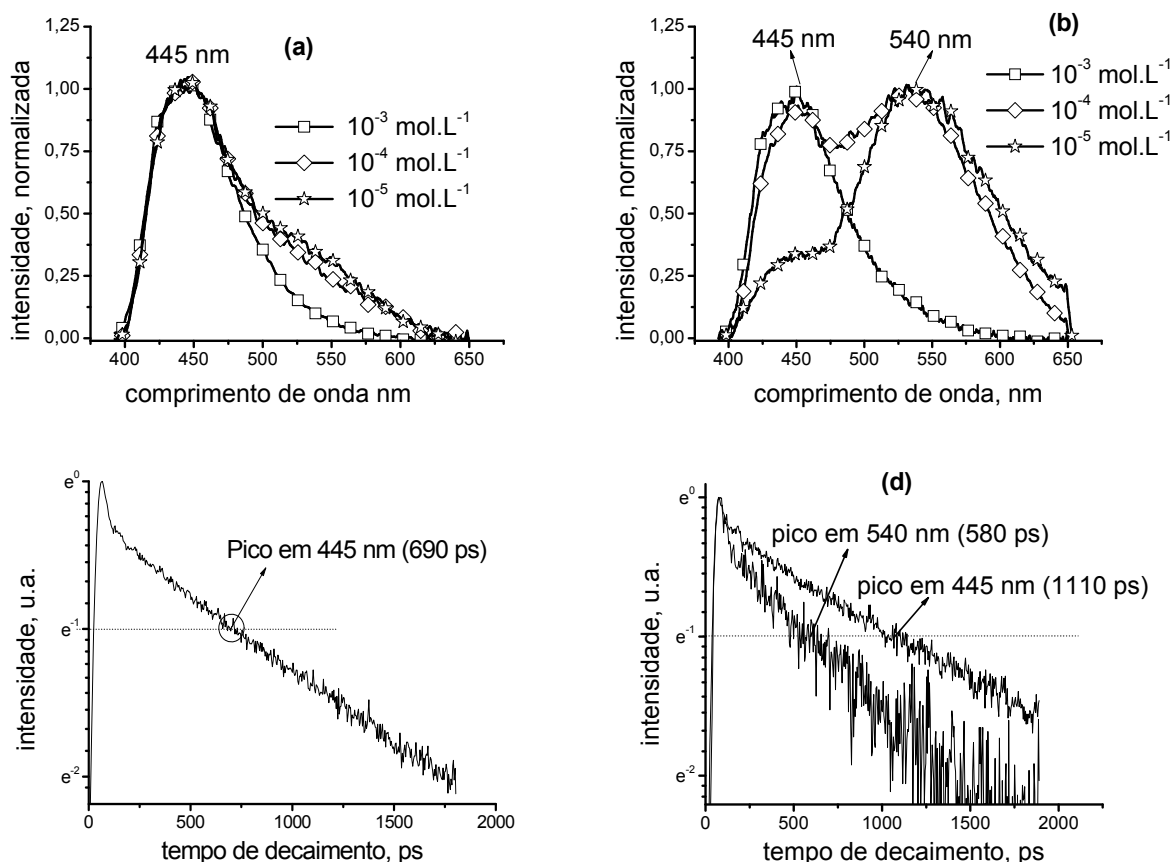


FIGURA 39: ESPECTROS DE EMISSÃO RESOLVIDOS NO TEMPO, PARA SOLUÇÕES DE CHCl_3 AERADAS (A) E DESAERADAS (B). CURVAS DE TEMPO DE DECAIMENTO PARA SOLUÇÕES DE CHCl_3 AERADAS (C) E DESAERADAS (D), $10^{-5} \text{ MOL.L}^{-1}$.

Os resultados indicam a existência de uma dependência da emissão em relação à intensidade de energia de excitação, já que a emissão dual ocorreu somente quando o polímero era irradiado com altas intensidades fornecidas pelo sistema *Streak Camera*. Quando um espectrofluorímetro convencional foi usado o efeito não era observado, devido provavelmente à menor intensidade do feixe de excitação.

Portanto, os resultados indicam a possibilidade de que **LaPPS 26** sofra uma modificação estrutural no EE, já que não foram observadas mudanças nos espectros de absorção. Assim, a razão para a emissão dual e para os menores tempos de vida do **LaPPS 26** encontrados serão interpretados em termos de uma mudança na conformação da molécula no EE.

Foi mencionado na introdução que moléculas contendo grupos doadores (D, e.g. grupos fenileno contendo substituintes alcóxi) e aceptores (A, e.g. bipyridina)

de elétrons sofrem processos fotofísicos intramoleculares envolvendo transferência de elétrons entre estes dois centros. Esta transferência pode induzir uma rotação de até 90° na ligação química entre os grupos D e A presentes na molécula, quando ela estiver no EE, como a rotação encontrada na teoria TICT. O EE original, responsável pela fluorescência usual, é chamado de “*locally emission state*” (LE, emissão do estado local numa tradução livre) [49,54,108].

O **LaPPS 26** é uma molécula π -conjugada e a possibilidade de existir separação de cargas numa estrutura planar e conjugada é muito pequena, isso só seria possível se houvesse um ângulo de 90° (ou próximo desse valor) entre os grupos D e A, evitando a interação ressonante entre os dois, o que possibilitaria a formação de cargas e, conseqüentemente, do estado TICT. A ocorrência de TICT necessita de condições específicas, e entre os principais fatores que afetam o processo estão: a polaridade do solvente, viscosidade do meio, temperatura e concentração, além da própria estrutura da molécula.

Entretanto, antes de discutirmos esses fatores considerando o presente caso é necessário encontrar outras interpretações para a emissão dual. Além da possibilidade da existência de estados de transferência de carga (TC), outras possíveis interpretações para a emissão dual nesse caso devem ser consideradas:

1. **A formação de espécies agregadas:** isto está descartado já que a emissão dual foi detectada somente em soluções diluídas.
2. **Uma conformação mais planar poderia ser assumida pelas cadeias no estado excitado com um maior comprimento de conjugação efetivo, gerando um deslocamento batocrômico na emissão:** isto também pode ser desconsiderado já que foi demonstrado que para essa classe de polímeros, contendo unidades 2,2'-bipiridina, o comprimento efetivo de conjugação não é maior que duas unidades repetitivas, o qual é responsável pela emissão usual em 445 nm [103].
3. **O aumento da intensidade de excitação afeta a população nos níveis excitados aumentando a sua proporção em relação ao estado fundamental, trazendo mudanças no espectro de emissão e eficiência quântica:** isto, no entanto, não explica o porquê o efeito ocorre somente pra CHCl_3 , e não para o tolueno, nem explica a variação do τ , já

que medidas semelhantes variando a intensidade de excitação têm mostrado que o τ é independente da intensidade de excitação [58].

4. **Fluorescência atrasada do tipo E é observada quando a diferença de energia entre estados singleto (S_1) e tripleto (T_1) é pequena e quando o τ de T_1 é longo o suficiente, o espectro resultante terá a mesma distribuição espectral do espectro de fluorescência normal, porém com maiores τ , na escala dos microssegundos:** esta interpretação não pode ser considerada nesse caso porque a distribuição espectral da emissão é diferente e o τ não passa da escala dos nanossegundos [35,36].
5. **Fosforescência é observada em maiores comprimentos de onda e o τ é maior em comparação com a fluorescência:** Novamente não podemos aplicar essa hipótese, já que o τ para a emissão de maior comprimento de onda (540 nm) é aproximadamente 1.0 ns, enquanto que a emissão em 445 nm tem τ menor que 1,0 ns, indicando que ambas as transições são fluorescência e não fosforescência [35,36].
6. **Fotodegradação do LaPPS 26 poderia ocorrer devido às elevadas intensidades excitação utilizadas e pela possível presença, mesmo que pequena, de oxigênio em solução:** a hipótese, porém, deve ser descartado, já que o deslocamento do comprimento de onda de emissão ocorreu para o vermelho e não para o azul, como normalmente ocorre em casos de fotodegradação, onde o tamanho do cromóforo, ou do comprimento de onda efetivo, diminui [43,44,45], conforme será visto a seguir.

Essas interpretações foram levantadas na tentativa de explicar os dados obtidos nesse trabalho. Porém, a teoria onde os resultados se adaptaram melhor foi a TICT.

De acordo com Eisinger e col., com o aumento da polaridade do meio (variação do solvente) o estado polar TICT é mais estabilizado do que o estado não polar LE e, além disso, o cruzamento entre as duas curvas de energia potencial de cada estado ocorrerá em menores energias para maiores polaridades (o esquema da Figura 40 apresenta essa idéia). A barreira de energia é a diferença de energia entre os menores pontos das curvas de energia potencial de LE e o ponto de

cruzamento. Portanto, a barreira diminui com o aumento em polaridade, o que possibilita a formação de TICT [109,110].

Os resultados experimentais nos levam a propor que altas intensidades de excitação causam a absorção de mais de um fóton por molécula de polímero, alterando consideravelmente o EE e causando uma saturação no estado responsável pela emissão em 445 nm. Esta saturação geraria o estado torcido, estável somente em meios mais polares (Figura 40) [49]. Em outras palavras, dependendo da intensidade de excitação e do meio (polaridade do solvente) dois EEs podem ser formados, LE e/ou TICT, e cada emissão estará localizada na região do azul ou verde do espectro, respectivamente, sendo que a estabilidade desses estados depende das condições experimentais.

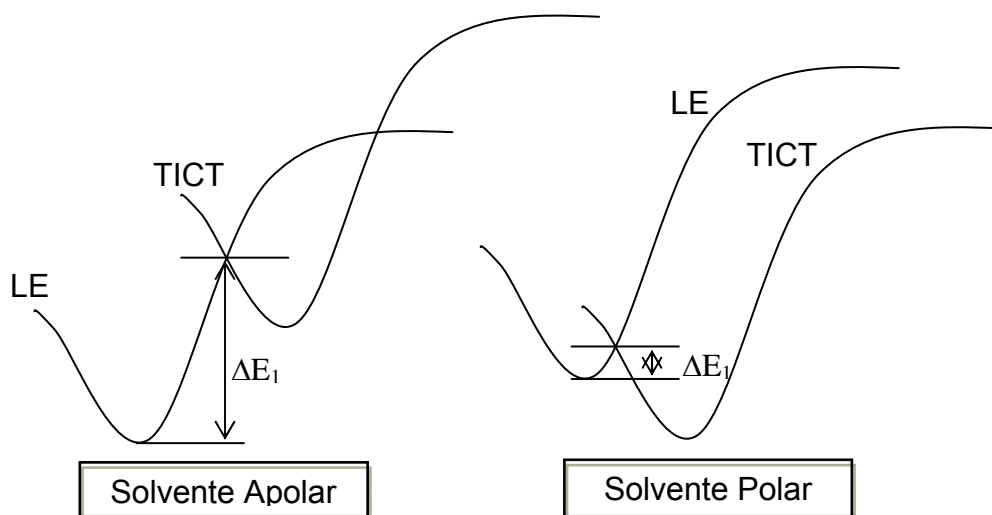


FIGURA 40: REPRESENTAÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE AS CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL TICT E LE NUM MEIO POLAR E APOLAR. ΔE_1 É A BARREIRA DE ENERGIA ENTRE LE E TICT.

Voltando aos resultados obtidos para o tolueno nas medidas em *Streak Camera*, observa-se que os tempos de decaimento mostram que somente emissões do estado LE ocorrem. Entretanto, para soluções desaeradas e diluídas os tempos de vida são pequenos o suficiente para indicar uma possível formação do estado TICT, já que para as medidas em CHCl_3 os tempos de vida também diminuiriam consideravelmente quando houve formação de estados TICT. Em CHCl_3 já é possível ver essa tendência em soluções diluídas aeradas, isso devido sua maior polaridade em comparação ao tolueno, o que está de acordo com a literatura [49], e

explica o fato de não existir emissão em 540 nm para o tolueno, embora para o CHCl_3 dois picos sejam observados, em 445 nm e 540 nm [49,52].

Assim, pode-se sugerir a existência de uma pequena barreira de energia, como a apresentada na Figura 40, somando-se a ela o efeito da conformação da cadeia no sistema polimérico. A literatura diz que a fluorescência em polímeros não depende somente da polaridade do solvente (a qual controla a ocorrência de interações intercadeia, levando a formação de dímeros, por exemplo) [38,63,64,65], mas também do ângulo de torção na cadeia conjugada (que determina o comprimento de onda efetivo de conjugação) [61,62].

Para moléculas orgânicas pequenas, tanto a polaridade do solvente como a viscosidade do meio são cruciais na formação de TICT, mas para moléculas maiores, tais como os polímeros ou oligômeros, outros fatores devem também ser levados em conta. Assim como para moléculas pequenas, onde substituintes podem impedir torção da ligação química entre D e A [51,52], em polímeros, muitos tipos de relaxações (tanto curtas como longas) estão presentes, as quais impedem a necessária rotação para se atingir a geometria própria do estado TICT, resultando numa maior energia para alcançar tal estado. A Figura 41 mostra um esquema ilustrando os níveis de energia envolvidos nas transições apresentadas.

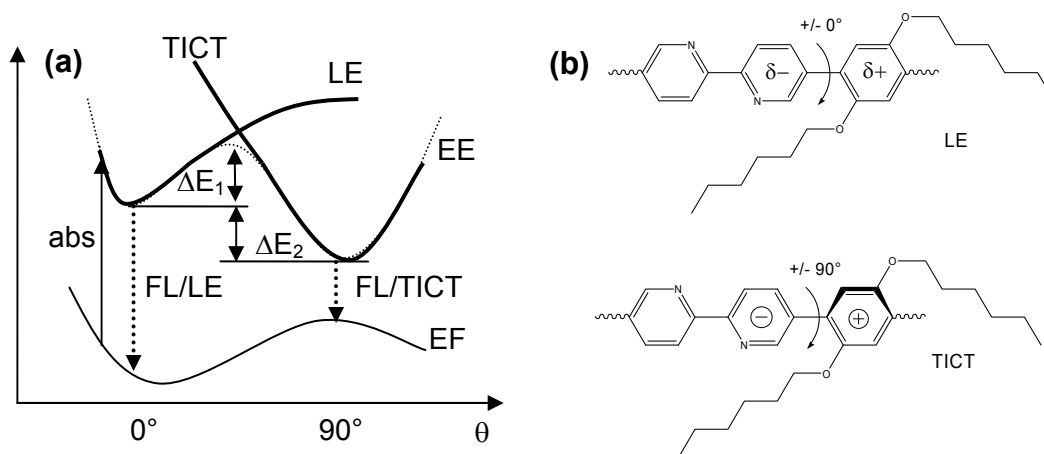


FIGURA 41: ESQUEMA ILUSTRATIVO DAS BARREIRAS DE ENERGIA ENVOLVIDAS NA FORMAÇÃO DOS ESTADOS TICT E LE EM **LaPPS 26**, ONDE FL É FLUORESCÊNCIA E EE E EF SÃO OS ESTADOS EXCITADO E FUNDAMENTAL, RESPECTIVAMENTE (A). AO LADO SÃO APRESENTADAS DUAS ESTRUTURAS DE UMA UNIDADE REPETITIVA DE **LaPPS 26** COM AS DUAS POSSÍVEIS CONFORMAÇÕES (B).

Neste esquema, ΔE_1 é a barreira de energia a ser ultrapassada para atingir o estado TICT e ΔE_2 é a diferença de energia entre os estados LE e TICT, o qual é

alcançado somente após a saturação do estado LE e somente na presença de solventes polares, conforme já mencionado. O esquema também ilustra a proposta da existência de dois comprimentos de onda de emissão, já que cada EE está relacionado a diferentes conformações e com diferentes energias de estabilização.

5.3.3 Fluorescência versus intensidade de excitação

Tendo em mente os fatos e interpretações discutidos até agora, foi realizado um experimento onde se variou a intensidade de excitação e observou-se seu efeito sobre a fluorescência do **LaPPS 26**, mantendo as outras condições experimentais constantes (comprimento de onda de excitação, concentração, temperatura e presença de oxigênio).

Os espectros de fluorescência foram coletados utilizando um laser de safira-titânio como fonte de excitação, aplicando comprimentos de onda de excitação de 385 nm e 407 nm em soluções diluídas e desaeradas de CHCl_3 . Um esquema ilustrativo do sistema é mostrado na Figura 42. Em anexo há as especificações do laser bem como o esquema do aparato utilizado. As medidas foram feitas mantendo-se a temperatura constante ($\sim 25^\circ\text{C}$). Somente em um caso a temperatura foi variada, o qual será discutido a seguir no item 5.3.4.

As análises dos dados mostram que um aumento da intensidade de excitação leva a uma distorção na forma do espectro de fluorescência: no início do experimento, quando o laser incide na amostra e os primeiros dados são coletados, a emissão em 445 nm aparece. Imediatamente em seguida, pouco a pouco uma nova região de emissão (pico em 555 nm) começa a aparecer.

O efeito é reversível: se o laser é desligado e ligado logo em seguida, a mesma mudança é observada, tanto para excitação em 385 nm como em 407 nm. Após as medidas com laser as soluções foram analisadas novamente por espectroscopia no UV-Vis, e todas mostraram o mesmo espectro de absorção indicando que não houve mudança na estrutura da molécula durante a irradiação.

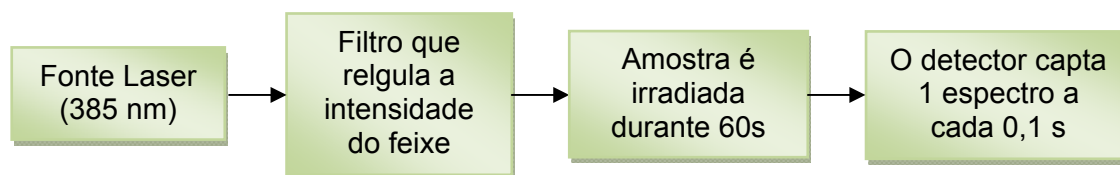


FIGURA 42: ESQUEMA ILUSTRATIVO DE COMO FORAM COLETADOS OS ESPECTROS DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA VARIANDO O TEMPO E A INTENSIDADE DE EXCITAÇÃO.

Resultados de deslocamento da emissão com o tempo já foram publicados, demonstrando os efeitos da polaridade e temperatura na formação de estados TICT e LE em Laurdan (um derivado do naftaleno que possui grupos amina e cetona em sua estrutura [111]). No caso citado, a interconversão entre os estados TICT e LE reportado ocorria na escala de nanosegundos, isto é, a escala de tempo em que todas as moléculas presentes em solução passam a emitir preferencialmente num estado de transferência de carga está na escala de nanosegundos. Ou seja, o processo era tão rápido que o olho humano observava somente a emissão do estado TICT. Na presente situação, entretanto, a interconversão entre LE e TICT de todas as moléculas de polímero (lembrando que o polímero é composto de vários cromóforos interligados) é observada na escala de segundos. Não está se propondo nesse trabalho que a torção da ligação entre D e A presente no polímero ocorra em segundos, o que se sugere nesta Tese é que a mudança global ocorra nessa escala de tempo, já que a torção de um único cromóforo deve ocorrer na escala de nano ou até picosegundos.

Conforme veremos a seguir, a interconversão entre LE e TICT será discutida levando-se em consideração vários parâmetros, e ficará mais clara a idéia sugerida acima.

Quando a intensidade de excitação foi variada de 10 μW até 2,0 mW, foi observado que a cinética do processo dependia desse parâmetro, sendo mais rápida para maiores intensidades. As Figuras 43a-d apresentam os espectros de fluorescência obtidos nas medidas com soluções desaeradas de CHCl_3 ($10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, comprimento de onda de excitação em 385 nm) sob intensidades de 10 μW , 20 μW , 50 μW e 100 μW (Figuras 43a, 43b, 43c e 43d, respectivamente). Cada medida foi feita num intervalo de sessenta (60) segundos, e a cada décimo de segundo (0,1 s)

um espectro era coletado pelo equipamento, ou seja, numa única medida é possível coletar seiscentos (600) espectros de fluorescência, fornecendo a possibilidade da análise da mudança, ou não, do perfil da fluorescência com o tempo que, nesse caso, é de sessenta segundos.

Nas Figuras 43a-f são mostrados gráficos construídos com espectros coletados a cada dois segundos pelo equipamento (os outros espectros foram deixados de lado por conveniência, pois o gráfico fica mais claro dessa forma). Com esses dados, fica perfeitamente claro que o aumento da intensidade de excitação acelera o processo, ou seja, quanto maior for a energia cedida para excitar a amostra, mais rápido será o surgimento do segundo pico de emissão, situado na região do verde do espectro eletromagnético.

As Figuras 43e e 43f apresentam os mesmos resultados das Figuras 43b e 43d, respectivamente, porém, no formato 3D, mostrando o típico deslocamento para o vermelho encontrado em moléculas que apresentam TICT.

Essa variação na emissão com o tempo é acompanhada por uma diminuição do nível de energia no EE. Essa diferença foi calculada a partir dos dados experimentais, chegando-se ao valor de 4291 cm^{-1} (de 445 nm para 555 nm, ou de 22472 cm^{-1} para 18181 cm^{-1}), que corresponde a $12.27\text{ kcal.mol}^{-1}$ (ΔE_2 na Figura 41).

A intensidade de emissão do estado TICT (pico centrado em 555 nm) é menos intensa, indicando que a emissão deste estado tem menor eficiência quântica (η) que a emissão do estado LE. Para confirmar essa proposta, calculou-se η usando difenilantraceno como padrão. A eficiência de LE fica em torno de 70 %, enquanto que TICT o valor de η não passa de 24 %, fornecendo mais uma evidência para o mecanismo de emissão *via* estado TICT proposto nessa Tese.

As coordenadas CIE foram calculadas para todos os espectros contidos na Figura 43d (intensidade de excitação de $100\text{ }\mu\text{W}$), utilizando uma planilha excel preparada justamente para este fim, ou seja, para cada espectro foram obtidas as coordenadas CIE X e Y, e a partir destas construiu-se um gráfico, mostrado na Figura 44. A intenção era observar a variação da cor emitida durante o tempo da análise, e o que se viu foi justamente isso. Com o passar do tempo a cor emitida passou do azul (com $X = 0,173$ e $Y = 0,157$ para o primeiro espectro) para o amarelo

(com $X = 0,398$ e $Y = 0,481$ para o último espectro), formando uma linha reta entre essas duas cores, e passando pela região do branco (ver Figura 44).

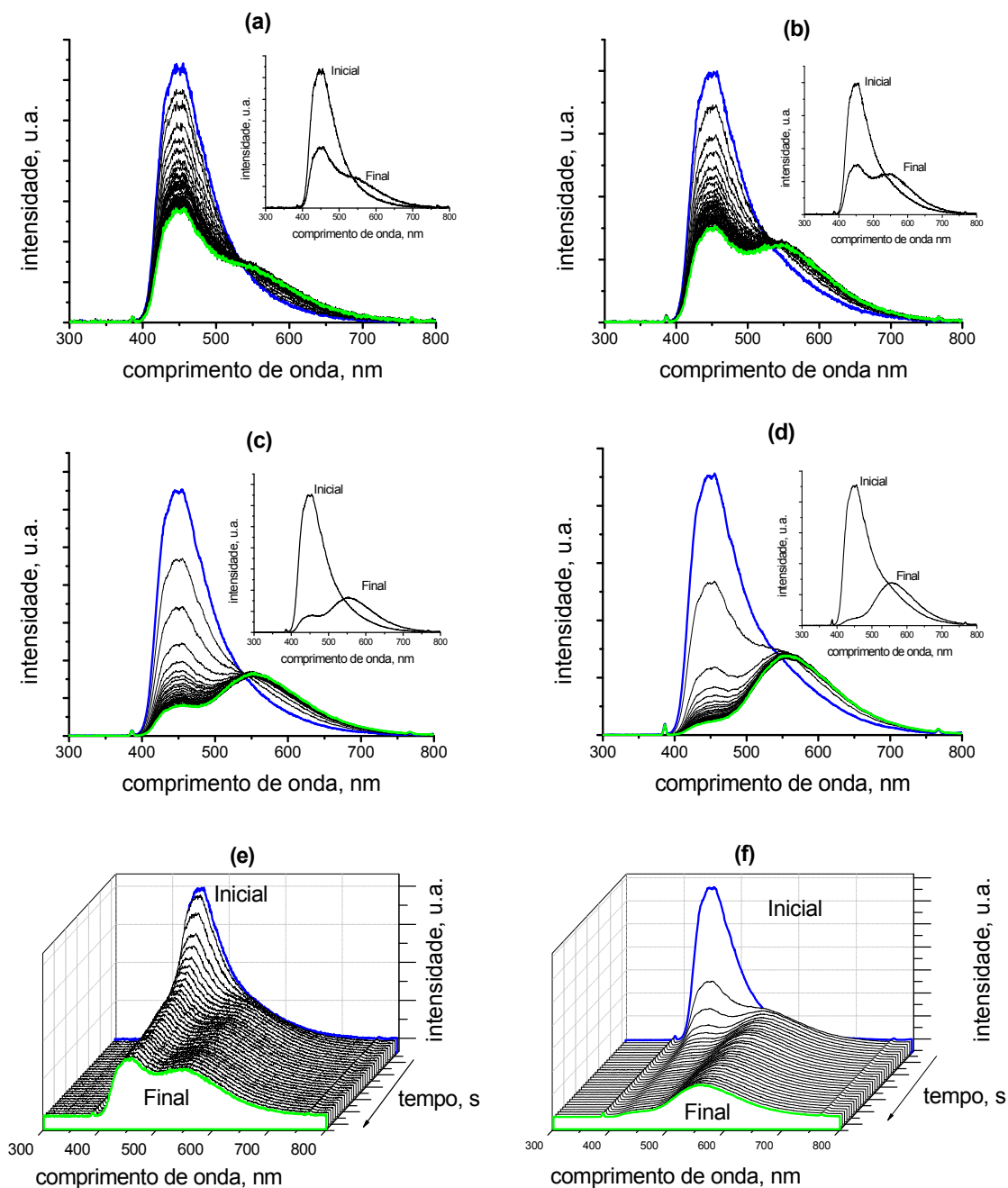


FIGURA 43: VARIAÇÃO DO PERFIL DA FLUORESCÊNCIA COM O TEMPO, NO FORMATO 2D, PARA AS INTENSIDADES DE EXCITAÇÃO: (A) 10 μW , (B) 20 μW , (C) 50 μW E (D) 100 μW . EM FORMATO 3D FORMATO: (E) 20 μW E (F) 100 μW . AS AMOSTRAS FORAM DESAERADAS, TODAS SÃO EM CHCl_3 E $10^{-5} \text{ MOL.L}^{-1}$. λ_{EXC} 385 nm.

Esses dados comprovam que não houve fotodegradação durante a medida, pois há um deslocamento batocrômico e não hipsocrômico nesse caso. Todas as

outras medidas se comportam de maneira idêntica, variando somente a velocidade com que a mudança de cor ocorre.

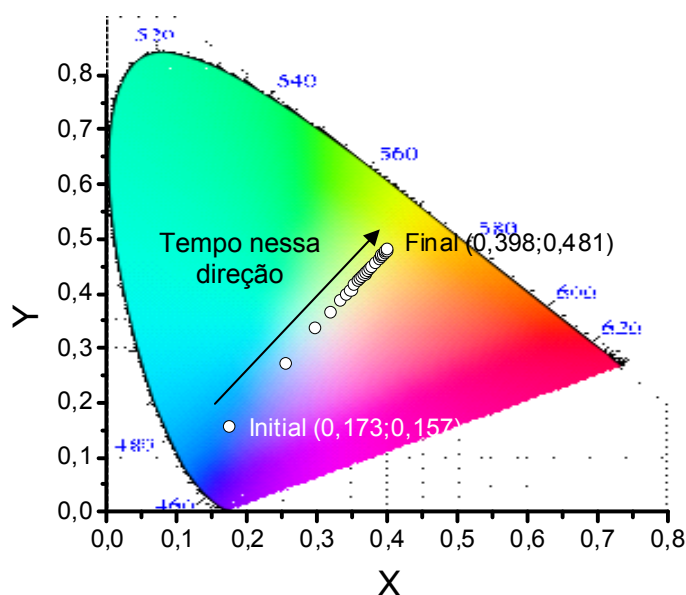


FIGURA 44: COORDENADAS CIE (X,Y) PARA OS ESPECTROS DA FIGURA 43E. AS COORDENADAS MOSTRAM A VARIAÇÃO DA COR DURANTE O TEMPO DA MEDIDA.

A velocidade na qual a intensidade da fluorescência, centrada em 445 nm, do **LaPPS 26** decresce com o tempo para várias intensidades de excitação, é mostrada na Figura 45. Com esses gráficos, fica ainda mais claro que a velocidade de interconversão é mais rápida para maiores intensidades de excitação, corroborando com os dados da Figura 43. Os parâmetros experimentais como temperatura, concentração e solvente foram mantidos constantes.

Tomando o tempo necessário para que a intensidade de fluorescência em 445 nm diminua de $1/e$ ($t^{1/e}$) em cada medida (e.g. se a intensidade inicial era de 2718 u.a., após $t^{1/e}$ a intensidade passou para 1000 u.a.), foi observado que há uma forte correlação exponencial entre o parâmetro $t^{1/e}$ e a intensidade de excitação, conforme veremos a seguir na Figura 46. O tempo $t^{1/e}$ para cada medida variou significativamente, diminuindo de mais de 150 s em 10 μ W (esse é um valor estimado, pois a intensidade de emissão assumiu um valor constante até o final da medida, no tempo de 60 segundos) para menos de 1,0 s em 100 μ W (ver Figura 45). Um detalhe importante é que esse valor de $t^{1/e}$ é diferente do tempo de decaimento τ calculado no item 5.3.2, aqui ele tem a função de comparar o efeito das diferentes intensidades de excitação sobre a emissão centrada em 445 nm.

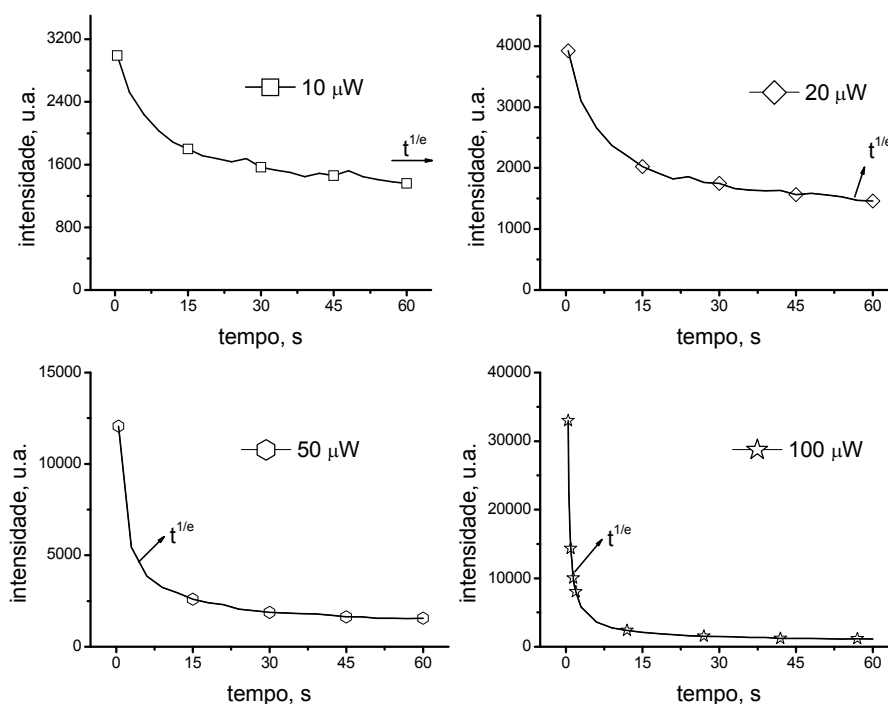


FIGURA 45: DEPENDÊNCIA TEMPORAL DOS ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA. DECRESCIMENTO DA INTENSIDADE DE EMISSÃO DO AZUL (CENTRADA EM 445 nm) EM DIFERENTES INTENSIDADES DE EXCITAÇÃO (10^{-5} MOL.L $^{-1}$ EM CHCl $_3$).

Levando-se em conta esses primeiros resultados, conclui-se que os principais parâmetros que afetam o deslocamento da emissão são: concentração, presença de O $_2$, polaridade do solvente e intensidade de excitação, os quais serão discutidos em detalhes a seguir.

→ **Efeito da intensidade de excitação:** as medidas de fluorescência das soluções de **LaPPS 26** em espectrofluorímetros convencionais apresentaram emissão usual na região azul entre 430-450 nm. As Figuras 43 e 45 ilustram a importância da intensidade de excitação, mas a Figura 46 torna a interpretação dos dados um pouco mais fácil. Como discutido previamente, o aumento da intensidade de excitação aumenta as taxas de interconversão do estado LE para o TICT, alterando o aspecto do espectro de emissão. Tomando novamente o parâmetro $t^{1/e}$ para cada medida, foi observada uma correlação exponencial entre $t^{1/e}$ a intensidade de excitação, como mostra o gráfico da Figura 46. O ajuste exponencial foi muito bom: 0,99995.

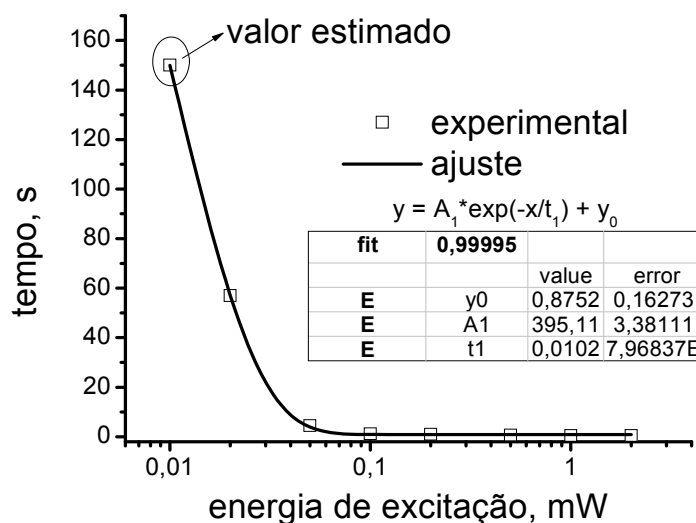


FIGURA 46: VARIAÇÃO DO TEMPO $t^{1/e}$ COM A INTENSIDADE DE EXCITAÇÃO. SOLUÇÕES DESAERADAS, CHCl_3 , $10^{-5} \text{ MOL.L}^{-1}$ ($t^{1/e}$ É O TEMPO ONDE A INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA CENTRADA EM 445 nm DIMINUI EM 1/e).

Este resultado está de acordo tanto com a idéia da existência de uma nova conformação assim como de uma barreira de energia entre os estados LE e TICT. No presente trabalho, essa barreira representa a energia requerida para causar a torção da ligação química entre os grupos D e A (alcoxi fenileno e 2,2'-bipiridil, respectivamente) do cromóforo na cadeia polimérica após a saturação do estado LE, mais a energia para manter o estado TICT emitindo luz. Em fluorímetros convencionais, a energia incidente não é o suficiente para promover tal saturação e consequente torção, e assim a emissão do estado TICT não é observada.

Para entender o efeito da concentração e polaridade foram preparadas soluções, usando tolueno e CHCl_3 , que são os melhores solventes para este polímero, prevenindo assim efeitos indesejáveis como formação de agregados ou precipitação, o que poderia mascarar os resultados (todas as soluções sem O_2). Um sumário com as soluções preparadas é apresentado na Tabela 5.

Os gráficos encontrados nas próximas figuras foram construídos da seguinte forma: como dito anteriormente, cada medida dura sessenta segundos (60 s), e a cada um décimo de segundo (0,1 s) um novo espectro é coletado pelo equipamento, fornecendo no final seiscentos (600) espectros de fluorescência; a partir do último espectro coletado para cada intensidade de excitação, foram anotadas as

intensidades de emissão dos picos em 445 nm e 555 nm, ou seja, para cada excitação dois pontos eram tomados.

TABELA 5: SOLUÇÕES DE TOLUENO/ CHCl_3 (N_n É O NÚMERO DA SOLUÇÃO, DE 1 A 8).

CHCl_3 (efeito da concentração)	Misturas Tolueno/ CHCl_3 (efeito da polaridade)
$N_1 - 1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	$N_5 - 0\% \text{ CHCl}_3$
$N_2 - 2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	$N_6 - 10\% \text{ CHCl}_3$
$N_3 - 5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	$N_7 - 20\% \text{ CHCl}_3$
$N_4 - 10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	$N_8 - 50\% \text{ CHCl}_3$

Dessa forma, os parâmetros concentração e polaridade foram analisados.

→ **Efeito da concentração:** Foram preparadas soluções com concentração variando entre $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, todas em CHCl_3 e desaeradas (Tabela 5). A emissão do estado LE predominou para as mais concentradas, enquanto que nas soluções mais diluídas a emissão do estado TICT foi a mais intensa. A Figura 47 mostra a dependência da fluorescência com a concentração.

Para concentrações $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, e $5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, não foi observada emissão do estado LE quando a excitação era maior que 500 μW , 500 μW e 1 mW, respectivamente. A explicação foi baseada no efeito do volume livre, que é muito importante no entendimento do processo TICT em polímeros. Em condições diluídas o volume livre para que ocorra uma torção na estrutura polimérica será maior, o que não ocorrerá no caso de uma solução mais concentrada [54,58,68,104].

É possível assumir também que o aumento de colisões moleculares (entre polímero-polímero e polímero-solvente) com a concentração irá contribuir com a desativação das espécies no estado torcido. Devido a esta sensibilidade da emissão TICT, tal sistema pode ser utilizado como sonda para o estudo da mobilidade em segmentos poliméricos [68,69].

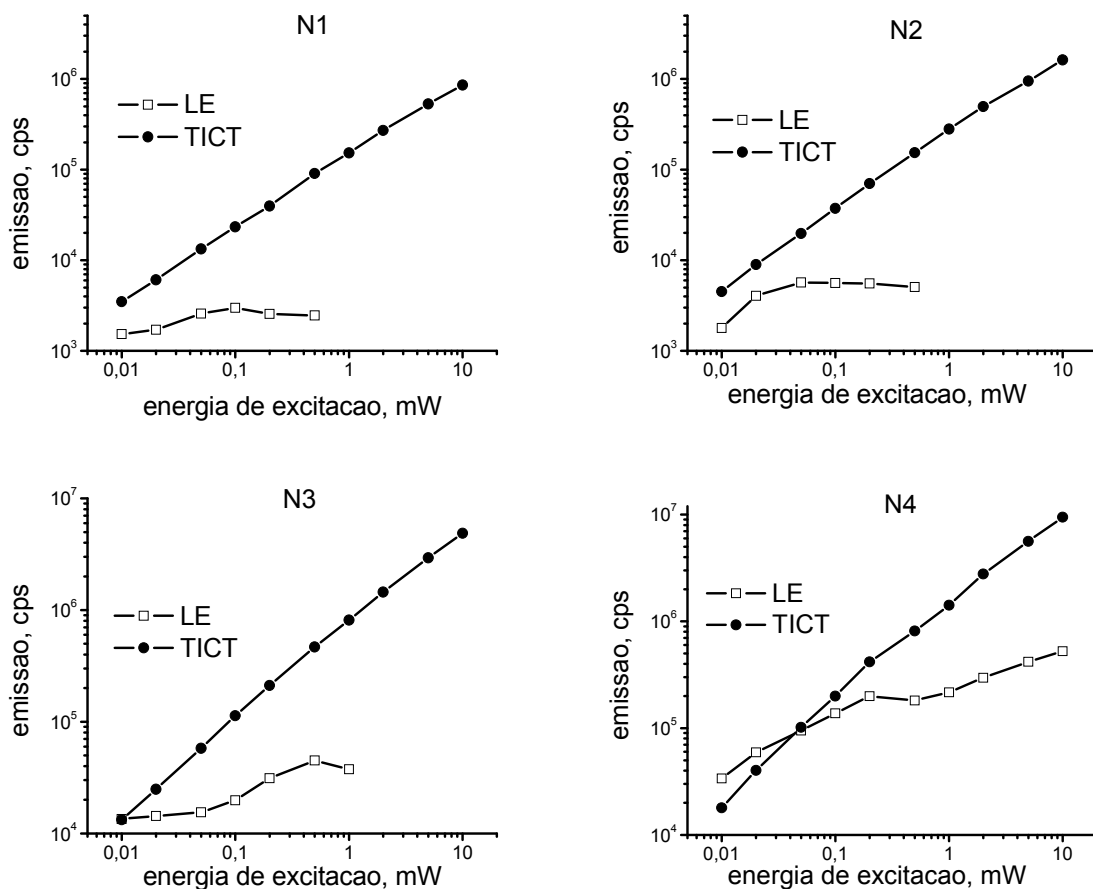


FIGURA 47: VARIAÇÃO DA INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA PARA OS ESTADOS LE E TICT EM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO E A INTENSIDADE DE EXCITAÇÃO: N1 = 1×10^{-5} MOL.L⁻¹, N2 = 2×10^{-5} MOL.L⁻¹, N3 = 5×10^{-5} MOL.L⁻¹ E N4 = 10×10^{-5} MOL.L⁻¹ (VER TABELA 5).

→ **Efeito da polaridade:** A influência da polaridade do meio foi estudada variando a razão da mistura CHCl₃/tolueno usada como solvente, indo de 0 % (tolueno puro) até 50% em volume de CHCl₃ (ver Tabela 5). Clorofórmio possui maior polaridade que o tolueno (constante dielétrica de 4,8 e 2,4, respectivamente para CHCl₃ e tolueno). Como pode ser observado na Figura 48, com o aumento da polaridade (de N5 até N8) há um aumento na taxa de formação do estado TICT com o aumento da intensidade de excitação. A explicação para esses resultados foi baseada na idéia de que a solvatação do polímero na conformação torcida é melhor em CHCl₃ do que em tolueno [54].

Quando a porcentagem de CHCl₃ no meio aumenta, a estabilização de um EE mais polar para o **LaPPS 26** pode ser obtida mais facilmente e, dessa forma, a possibilidade de formação de TICT cresce. De acordo com a literatura, o poder de

solvatação dos solventes depende de principalmente de sua polaridade. Solventes como THF e CHCl_3 solvatam, preferencialmente, os grupos laterais, enquanto que outros como clorobenzeno ou tolueno solvatam, preferencialmente, a cadeia principal [47,64,112].

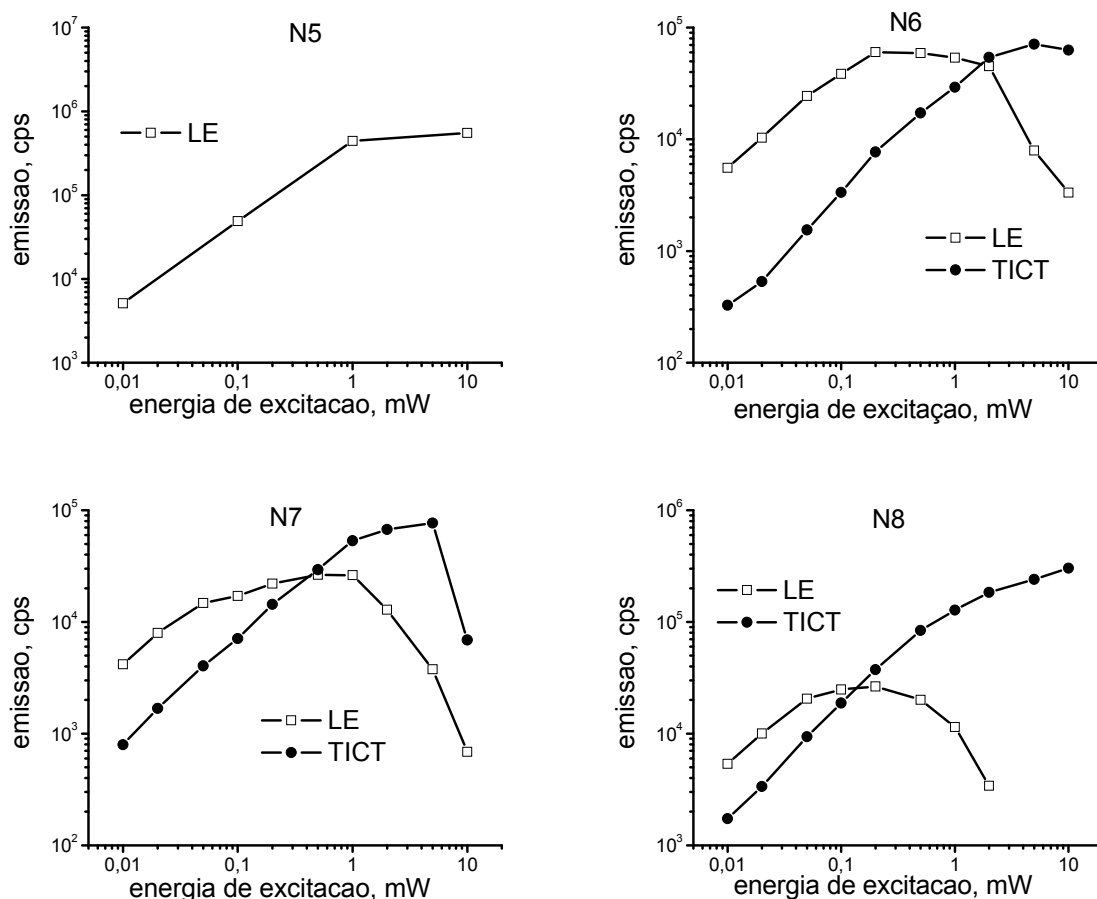


FIGURA 48: VARIAÇÃO DAS EMISSÕES DOS ESTADOS LE E TICT COM A POLARIDADE: N5 = 0 % CHCl_3 , N6 = 10 % CHCl_3 , N7 = 20 % CHCl_3 E N8 = 50 % CHCl_3 (VER TABELA 5).

Assim, dependendo do tipo de solvente, diferentes conformações macromoleculares podem existir e, portanto, diferentes comprimentos de onda efetivo e diferentes perfis de emissão de fluorescência [64,112]. Outro aspecto importante observado foi que o ponto onde ambas as emissões (TICT e LE) possuíam a mesma intensidade diminui com o aumento da polaridade. Por exemplo, para a solução N6 (10 % CHCl_3), a intensidade necessária foi de 2 mW, enquanto que para N1 (100 % CHCl_3) foi menor que 10 μW , ou duas ordens de grandeza menor. Esses resultados estão apresentados na Figura 48.

→ **Efeito do oxigênio:** o efeito desativador do O_2 em TICT tem sido relacionado com as altas taxas de formação de espécies no estado tripleto tanto em polímeros como em oligômeros [62]. Esse fenômeno é facilmente observado nas Figuras 39a 39b. Em condições normais, as soluções de **LaPPS 26** contendo O_2 mostraram ombros na região do verde, indicando que TICT poderia ocorrer, porém, nesse caso em baixo rendimento. Mas quando há um aumento da intensidade de excitação a emissão na região verde era observada. Observa-se na Figura 49 que na presença de O_2 (para soluções em $CHCl_3$ 10^{-4} mol.L $^{-1}$, por exemplo) foi necessário um aumento na energia de excitação (valores de até 2 mW) para que se detectasse emissão na região do verde, enquanto que para aquelas soluções sem O_2 , a emissão TICT já era observada com intensidades de excitação menores que 100 μ W. Para soluções 10^{-5} mol.L $^{-1}$ e sem O_2 , a emissão TICT foi observada mesmo a baixas intensidades de excitação, enquanto que as mais concentradas mostraram preferencialmente a emissão LE (ver Figura 47).

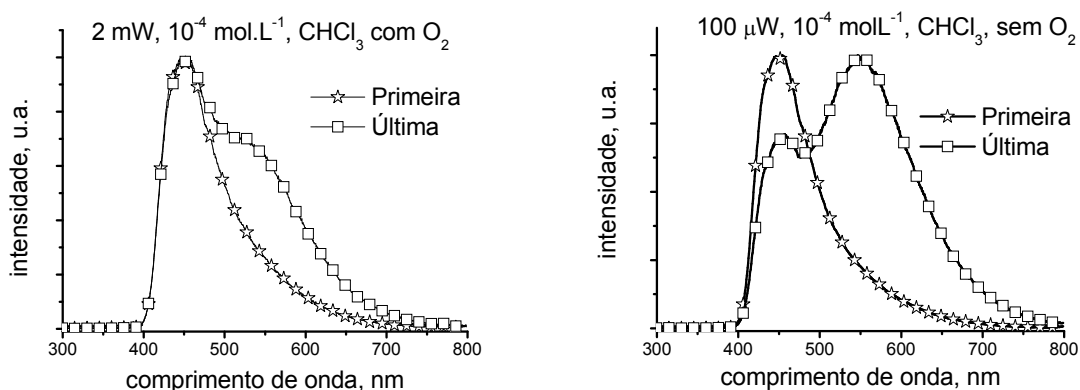


FIGURA 49: EFEITO DA PRESENÇA DE O_2 NAS SOLUÇÕES SOBRE A INTENSIDADE DE EXCITAÇÃO.

De acordo com a literatura, a conformação torcida no EE aumenta o acoplamento spin-órbita e, portanto, a presença de um estado TICT aumentará as taxas de CIS em relação a LE [54,108]. Vale ressaltar que, embora um aumento na polaridade do meio cause um aumento nas taxas de formação do estado TICT, um meio mais polar também tem influência nas taxas de CIS [34,35,36], intensificando seus valores. A teoria TICT diz que depois da torção da ligação há a formação de cargas (positivas e negativas) nos grupos D e A. No entanto, tal efeito nas taxas de

CIS é pequeno para polímeros, devido à menor probabilidade de estados torcidos existirem nesse caso.

Retig e col. publicaram um diagrama de energia para os níveis de energia singlete (S) e tripleto (T), de ambos os estados LE e TICT, considerando a molécula de DMABN (ver Figura 12a) adsorvida em sílica gel a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (77 K) [113]. Naquele diagrama é demonstrada a idéia de que no caso da existência de um estado TICT o nível de energia T associado seria maior do que o T associado ao estado LE, o que concorda com as proposições apresentadas nesta Tese.

É de conhecimento geral que o O_2 é um desativador de espécies T em compostos orgânicos, o que explica a dificuldade em se observar emissão TICT em soluções contendo O_2 . Dessa forma, pode-se concluir que, em polímeros, o estado TICT, quando formado, é facilmente desativado *via* CIS devido às altas taxas de formação de estados T, a qual se deve a três efeitos: ao efeito do estado torcido, do meio ser mais polar e por se tratar de uma estrutura polimérica.

Estas conclusões estão em concordância com os resultados obtidos para a eficiência quântica (70 % para LE e 24 % para TICT) mostrados anteriormente. E mais, o estado TICT, quando na presença de O_2 , somente será observado sob altas intensidades de excitação, ou seja, o estado TICT requer altas energias para ser formado (ver Figura 49). Portanto, para se observar fluorescência a partir do estado TICT no **LaPPS 26** são necessárias altas intensidades de energia para sua formação e mais energia para manter o mesmo estado emitindo luz.

Como comentado acima, a escala de tempo na qual o fenômeno foi observado (da ordem de segundos) deve-se ao fato do cromóforo estar ligado ao longo de uma cadeia polimérica, e assim sujeita às conformações desta. Mas vale a pena esclarecer que a proposta aqui apresentada estabelece que, embora a torção de um único cromóforo ocorra na escala de nano ou até pico segundos, a mudança global (interconversão entre LE e TICT para todos os cromóforos) ocorre na escala de segundos para o **LaPPS 26**.

Após uma procura feita na literatura, tudo indica que esta seja a primeira vez que uma interconversão molecular do tipo $\text{LE} \rightarrow \text{TICT}$ pode ser acompanhada na escala dos segundos, e é a primeira vez também que polímeros com a estrutura do **LaPPS 26** apresentam tal característica.

5.3.4 Influência de outros parâmetros

Além dos efeitos citados e comentados acima, é importante discutir a influência de outros parâmetros, na tentativa de encontrar possíveis falhas no modelo apresentado, assim como possíveis falhas na maneira como foram feitas as análises apresentadas até agora.

→ **Efeito da temperatura:** De acordo com Akcelrud [104], o aumento da temperatura intensifica tanto os movimentos vibracionais como os rotacionais e translacionais da molécula, aumentando proporcionalmente o volume livre. Sabe-se também que os graus de liberdade de uma molécula em solução são maiores do que no estado sólido, a qual pode assumir várias conformações diferentes. Embora a molécula já possua certa mobilidade em solução, um aumento na temperatura poderá causar ainda mais mudanças conformacionais, o suficiente para serem observadas em análises comuns, tal como a fluorescência [32,114].

Os resultados obtidos nessa Tese mostram que a molécula de **LaPPS 26** sofre mudanças conformacionais capazes de influenciar em sua fluorescência. A partir disso, um simples teste mostrou que há uma influência direta da temperatura naquela emissão. O teste foi o seguinte:

- ♦ Após o início da medida, esperou-se que a emissão do estado TICT predominasse. Em seguida, a solução (10^{-5} mol.L⁻¹, excitação 1,0 mW e λ_{exc} 385 nm) foi aquecida até aproximadamente 50 °C com o auxílio de um aquecedor manual. Foi observado que o processo inverso ocorria, isto é, com o aumento da temperatura a emissão era deslocada do verde para o azul, como mostram as Figuras 50a e 50b.

A Figura 50a mostra o aumento da intensidade do pico em 445 nm conforme a temperatura do meio aumenta. Já a Figura 50b mostra um gráfico contruído a

partir das coordenadas CIE, calculadas para os espectros da Figura 50a, deixando clara a mudança de cor conforme a temperatura aumentou.

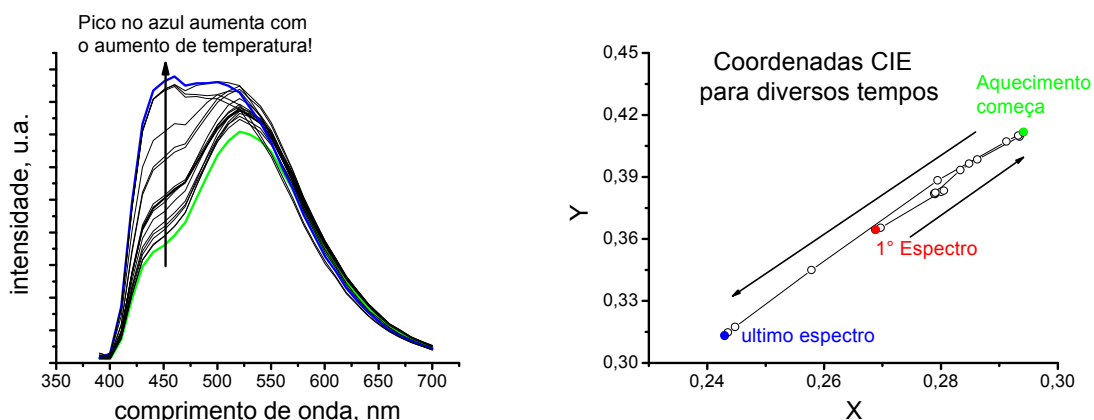


FIGURA 50: EFEITO DO AUMENTO DA TEMPERATURA NO ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA EM SOLUÇÃO, MOSTRANO O AUMENTO DA INTENSIDADE DO PICO DE EMISSÃO NO AZUL CONFORME AUMENTA-SE A TEMPERATURA (A). VARIAÇÃO DAS COORDENADAS CIE (X,Y) COM O TEMPO E TEMPERATURA (B).

Uma resposta plausível para esta inversão no processo é que, em maiores temperaturas há um maior número de graus de liberdade para a cadeia polimérica, conferindo assim um aumento no número de possíveis conformações moleculares, conforme dito acima. Outro parâmetro que deve ser considerado aqui é a viscosidade do meio, que varia com a temperatura. No entanto, no caso do CHCl_3 a variação entre as viscosidades a 20 °C e a 50 °C não é drástica (0,38 centistokes e 0,36 centistokes, respectivamente), sendo descartada essa hipótese.

Este simples teste mostrou que há algo ocorrendo com relação à conformação da cadeia polimérica, e que isto está se refletindo nas medidas de fluorescência apresentadas até agora, corroborando com a idéia proposta da existência de dois estados excitados, os quais possuem conformações diferentes. Essa análise provou que ainda existe muito a ser estudado sobre esse material.

Observou-se também que a intensidade da emissão do estado TICT também diminuía com o tempo. Embora isso tenha que ser estudado mais a fundo, numa primeira análise pode-se dizer que a temperatura local (onde o feixe de laser incide na amostra) esteja aumentando e, dessa forma, aumentando a desativação *via* canais de relaxação não radiativos, tais como R_v (ver item 2.2.3 da Revisão Bibliográfica), o que é bem plausível. Porém, o meio em que a análise é feita é líquido, ocorrendo assim a troca permanente de fluido quente por um frio no local

onde o feixe incide, ou seja, para que a temperatura da solução presente na cubeta aumente consideravelmente, o tempo de análise deveria ser muito maior que os atuais 60 s, e mesmo o tempo sendo pequeno, já pode-se observar que há uma desativação desse estado.

Devido a essas questões em aberto, fica claro que um estudo mais aprofundado, levando-se em consideração o parâmetro temperatura, deve ser realizado para que tais perguntas sejam esclarecidas.

→ **Efeito de solubilidade e polaridade:** Nas medidas de tempo de decaimento e de variação de intensidade de excitação, foi observada uma tendência de existir emissão TICT também para o tolueno. Para estudar essa particularidade foram preparadas soluções de **LaPPS 26** em diferentes solventes (1×10^{-5} mol.L⁻¹, ver Tabela 6), a fim de estudar a interação entre polímero e solvente. Foram utilizadas somente três diferentes intensidades de excitação (0,1 mW, 1,0 mW e 10 mW) para cada solvente.

TABELA 6: VALORES DAS CONSTANTES DIELÉTRICAS DOS SOLVENTES UTILIZADOS NAS MEDIDAS APRESENTADAS NA FIGURA 50. A CONCENTRAÇÃO DE TODAS AS SOLUÇÕES FOI DE 1×10^{-5} MOL.L⁻¹.

Solvente	Constante dielétrica
1,4 - Dioxano	2,3
Tolueno	2,4
Clorofórmio	4,8
Clorobenzeno	5,6
Tetrahidrofurano	7,5
Piridina	12,5

FONTE: REICHARDT (2003).

Para as menores intensidades e em CHCl₃ o **LaPPS 26** já apresentava emissão do estado TICT. Para THF e 1,4-dioxano observou-se a formação de ombros, enquanto que para os outros solventes foi observada somente a emissão do estado LE.

Nas Figura 51a e 51b observou-se que para intensidades de excitação de 10 mW não era possível observar emissão TICT em soluções de piridina (alta

polaridade) enquanto que para o dioxano (baixa polaridade) sim. Isso mostra que a intensidade de excitação tem papel importantíssimo, mas, o efeito da solvatação da molécula e consequente dissolução, são essenciais.

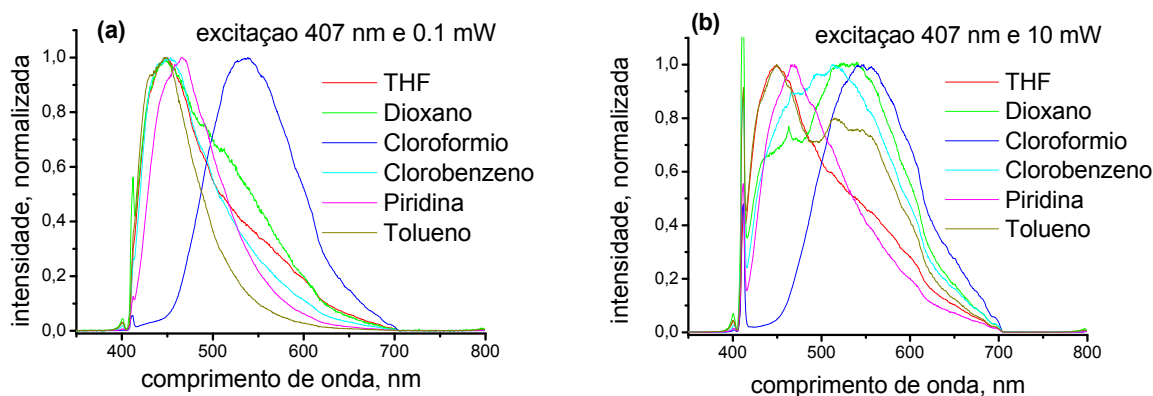


FIGURA 51: ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA COM PULSO EM 407 NM E 100 μ W DE INTENSIDADE DE EXCITAÇÃO (A); ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA COM PULSO EM 407 nm E 10 mW DE INTENSIDADE DE EXCITAÇÃO (B). SOLUÇÕES 10^{-5} MOL.L $^{-1}$ E SEM O $_2$.

Esses resultados são bastante intrigantes, pois até o momento o comportamento era atribuído basicamente a um efeito da polaridade aliado à intensidade de excitação. Entretanto, a solubilidade do **LaPPS 26** em solventes como a piridina não é tão boa como em CHCl $_3$. Portanto, mais testes envolvendo outras estruturas, solúveis em mais solventes, devem ser feitos para esclarecer quais os parâmetros influem mais no processo de emissão.

→ **Efeito da amostra:** Outro fator importante, e que poderia gerar argumentações contrárias às até agora apresentadas, é que todas as medidas foram feitas somente com uma amostra, o que induziria o leitor a achar que há um defeito ou uma impureza naquela amostra, e esse defeito poderia ser o responsável pela segunda emissão na região do verde. Assim, para tirar essa dúvida, novas medidas foram realizadas, mas dessa vez utilizando outra amostra de **LaPPS 26**.

Foram feitas quatro reações, utilizando condições diferentes, para a obtenção do **LaPPS 26**, conforme mostra a Tabela 3. Optou-se por utilizar a segunda amostra, que tem o menor valor de Mw (3012 kgmol $^{-1}$, ou de 6 a 7 unidades repetitivas), para se realizar tais testes. Em seguida, foram preparadas soluções com esse material em tolueno e CHCl $_3$, na concentração de 1×10^{-5} mol.L $^{-1}$. Os resultados obtidos

mostram que o mesmo comportamento foi observado para essa amostra, emissão LE para o tolueno e TICT para o CHCl_3 , como mostra a Figura 52.

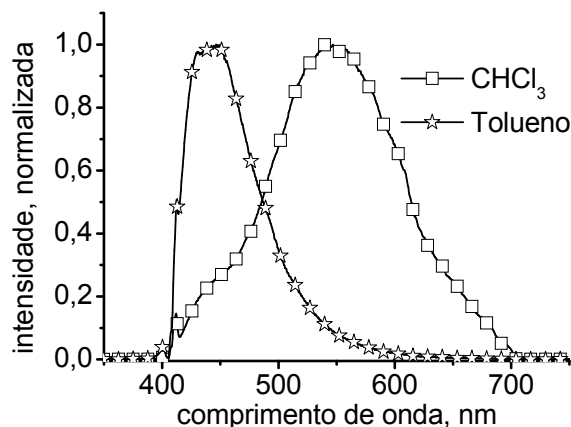


FIGURA 52: ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA EM TOLUENO E CHCl_3 ($10^{-5} \text{ MOL.L}^{-1}$) PARA A SEGUNDA BATELADA DE **LaPPS 26**, PULSO EM 407 nm E 100 μW DE INTENSIDADE.

A partir desses resultados pode-se afirmar que há um forte indício de que esse fenômeno é próprio do material. Esse resultado pode ser de grande importância no entendimento do processo de separação de cargas (positiva e negativa) num sistema polimérico, que por sua vez é essencial para compreender o funcionamento de uma célula solar a base de orgânicos poliméricos.

→ **Efeito da emissão do solvente:** pode se argumentar que, devido à forte intensidade de excitação proporcionada pelo laser, o solvente seria o responsável pela emissão na região do verde, isto é, CHCl_3 e/ou tolueno estariam emitindo luz nessas condições (autofluorescência). Não se pode afirmar, entretanto, que se trata de uma fluorescência direta, pois a absorção desses compostos está bem distante dos 385 nm, ou 407 nm, que foram os comprimentos de onda de excitação utilizados nas análises com laser nessa Tese.

Dessa forma, foram preparadas amostras, todas desaeradas, contendo somente CHCl_3 ou tolueno em cubetas de 1 mm de comprimento óptico, e excitadas da mesma forma que o **LaPPS 26** foi analisado, utilizando valores de 10 μW , 100 μW , 1 mW e 10 mW. Foram utilizados dois filtros, um para a supressão da luz de excitação e outro para a luz espalhada. Os resultados estão mostrados na Figura 53.

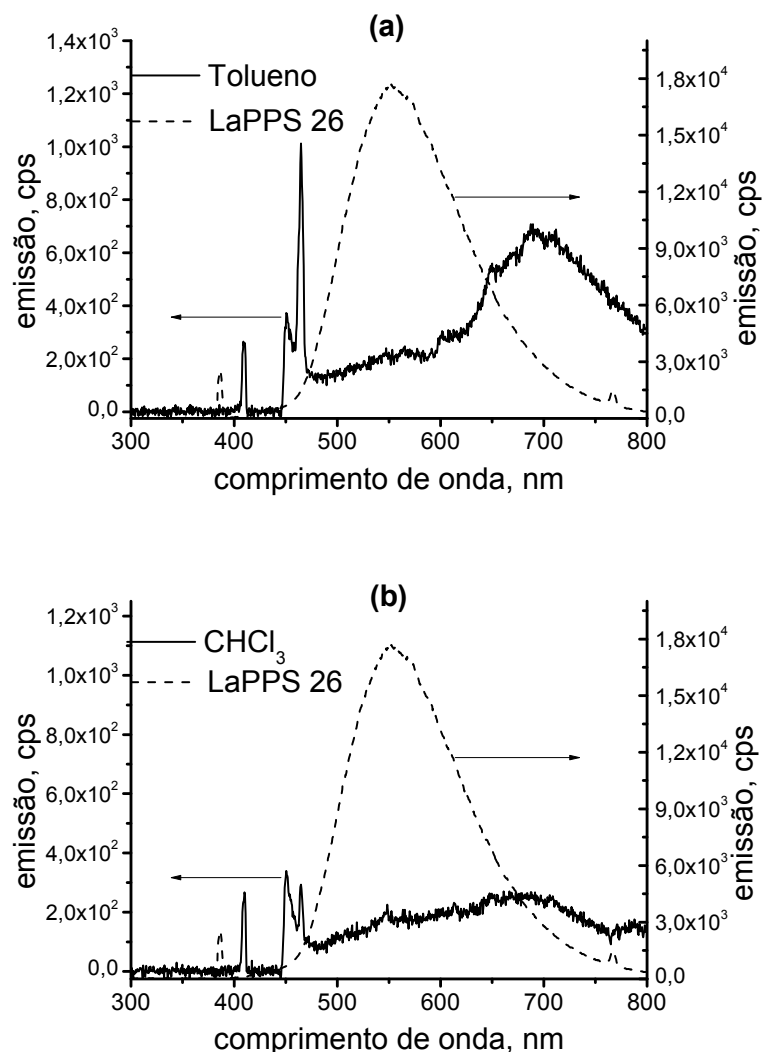


FIGURA 53: ESPECTROS DE EMISSÃO (AUTOFLUORESCÊNCIA) OBTIDOS PARA O TOLUENO (A) E CHCl_3 (B), PARA INTENSIDADE EXCITAÇÃO DE 1 mW. AMBOS OS ESPECTROS SÃO COMPARADOS COM A EMISSÃO DO **LaPPS 26**, EXCITADO COM A MESMA INTENSIDADE.

Só houve resposta (emissão) para as medidas em 1,0 mW e 10 mW e, além disso, as intensidades foram muito baixas em comparação com a emissão observada na região do verde. Na Figura 53 são mostrados os espectros obtidos para intensidade excitação de 1 mW para o tolueno e CHCl_3 , os quais foram comparados com a emissão do **LaPPS 26**, excitado com a mesma intensidade. Ficam claras as diferenças entre a emissão dos solventes e do material, enquanto para este último a emissão ocorre na região do verde (pico em torno de 555 nm) e tem alta intensidade (~ 18000 cps), as emissões dos solventes são deslocadas para o vermelho (pico em torno de 700 nm) e com baixas intensidades (~ 500 cps).

Os picos encontrados entre 400 nm e 500 nm, são devido à excitação e à luz espalhada, embora tenham sido usados filtros para eliminar esse efeito.

Com esses dados prova-se que a emissão deve-se ao polímero e não a efeitos extrínsecos, tais como o solvente utilizado.

Finalizando, podemos resumir o exposto da seguinte forma:

Foram feitas medidas ao longo do tempo da Tese utilizando as mesmas amostras, e foi observado que o processo ocorria meses após a primeira medida.

Além disso, foram utilizadas diferentes marcas de solvente, diferentes cubetas e diferentes montagens para a análise de luminescência (uma no Instituto Max Planck para Polímeros em Mainz, e outro na Sony no Centro Tecnológico de Stuttgart, em Stuttgart, ambos na Alemanha). Ou seja, os possíveis erros de equipamento, solvente ou vidraria podem ser descartados, e fica comprovado que **LaPPS 26** tem uma boa estabilidade química.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Foi sintetizado o poli(5,5'-[2,2']-bipiridil-*co-alt*-2,5-dihexiloxi-1,4-phenyl*diil*) (**LaPPS 26**) através da rota de Suzuki, com MW variando em torno de 3-4 kDa, determinado por GPC. A estrutura foi confirmada por espectroscopia de FTIR, RMN de próton e carbono, difratometria de Raios-X e XPS.

A estabilidade térmica ficou acima dos 400 °C para 10 % de perda de massa. A morfologia estudada por DSC e difratometria de Raios-X indicou a presença de um ordenamento de curto alcance no material, graças a interações intermoleculares, corroborando os resultados encontrados na literatura para materiais com estrutura semelhante.

Com relação aos resultados experimentais referentes à caracterização fotofísica da Tese, eles não estão completamente compreendidos, embora exista um grande número de dados. Eles sugerem fortemente que a emissão de fluorescência do **LaPPS 26** ocorre através de diferentes estados excitados, provenientes de duas conformações estruturais diferentes e com picos de emissão nas regiões de 430-450 nm e 540-555 nm. A primeira região é a emissão usual do polímero, chamada LE, enquanto que a segunda região é observada somente em certas condições e acompanhada por uma reorganização estrutural da molécula (já no estado excitado). Esse estado é chamado de TICT. Assim, o efeito que ocorre nesse caso, com duas regiões distintas de emissão, deve-se às diferentes estabilizações que os dois estados excitados possuem, observadas num determinado meio e a condições termodinamicamente favoráveis.

Observou-se que, a emissão do estado TICT no **LaPPS 26** somente pode ser observada nas condições apresentadas nesse trabalho porque para grandes moléculas, tais como polímeros e oligômeros, são necessárias maiores energias para torcer a ligação entre os grupos doador e aceptor de elétrons, devido aos movimentos segmentais presentes nestas moléculas, os quais dificultam a formação de uma conformação torcida.

O estudo sistemático variando intensidade de excitação, concentração, presença de oxigênio e polaridade, mostrou que há uma forte ligação de todos estes parâmetros com a teoria TICT. Várias interpretações foram consideradas, mas

aquela onde os resultados obtidos nessa Tese se adaptaram melhor foi a teoria TICT.

Uma dificuldade encontrada nessa Tese foi achar referências sobre esses dados, pois não há resultados semelhantes a esses na literatura pesquisada. Portanto, não se pode afirmar, com certeza absoluta, que esses resultados são uma prova cabal de que polímeros com estrutura semelhante ao **LaPPS 26** possuem diferentes estados excitados quando em condições semelhantes. É necessário que surjam mais estudos, utilizando estruturas semelhantes, ou até a mesma, mas que realizados por grupos diferentes, para que se possa traçar melhores conclusões sobre esse assunto.

Mesmo com essas dificuldades, pode-se concluir que há fortes indícios para se acreditar na emissão dual para a estrutura do **LaPPS 26**, pelo menos nas condições apresentadas nesta Tese, e sendo esta a primeira vez em que se observa tal comportamento em compostos como o **LaPPS 26**.

Além disso, o estudo sistemático realizado a partir da variação da intensidade de excitação, traçando paralelos com outros parâmetros, tais como polaridade, concentração e presença de oxigênio, é também uma contribuição desse trabalho, já que não foram encontradas informações semelhantes a estas na literatura especializada pesquisada até então.

Outra informação importante fornecida por esse trabalho foi que pela primeira vez uma interconversão do tipo $LE \rightarrow TICT$ foi observada na escala dos segundos, isto é, embora a torção de um único cromóforo ocorra na escala de picosegundos, a mudança global (interconversão entre LE e TICT para todos os cromóforos) ocorreu na escala de segundos para o **LaPPS 26**.

Os resultados dessa Tese podem ser de grande importância no entendimento do processo de separação de cargas (positiva e negativa) num sistema polimérico, que por sua vez é essencial para compreender o funcionamento de uma célula solar a base de orgânicos poliméricos.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Alguns esquemas, como os apresentados na Figura 40 e Figura 41, ajudam a entender o fenômeno observado nesses resultados experimentais, mas somente suposições não são o suficiente. Por isso, um estudo aprofundado abordando conceitos químico-quânticos e cálculos computacionais seria importante para dar mais força de argumentação aos dados experimentais.

Um estudo sistemático variando a temperatura poderia esclarecer como o processo se comporta a partir da variação desse parâmetro.

Outras estruturas poliméricas contendo sistemas do tipo Doador-Aceitador devem ser testadas na tentativa de ver se há mais sistemas que se comportam dessa maneira.

Um estudo mais detalhado a respeito das temperaturas de transição vítrea e de fusão (T_g e T_c , respectivamente) deve ser realizado.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Berson, J. A. **Chemical Discovery and the Logician's Program**, 2003, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- 2 Staudinger, H. Macromolecular chemistry. **Nobel Lecture**, n., p. 397-419, 1953.
- 3 Natta, G. (1963). From the stereospecific polymerization to the asymmetric autocatalytic synthesis of macromolecules. **Nobel Lecture**.
- 4 Petty, M. C. **Molecular Electronics: From Principles to Practice**, 2008, Chichester, John Wiley & Sons Ltda.
- 5 Bolto, B., McNeill, R., *et al.* Electronic Conduction in Polymers. III. Electronic Properties of Polypyrrole. **Australian Journal of Chemistry**, 16, n. 6, p. 1090-1103, 1963.
- 6 Chiang, C. K., Fincher, C. R., *et al.* Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letters**, 39, n. 17, p. 1098 - 1101, 1977.
- 7 Shirakawa, H. The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, 40, n. 14, p. 2574-2580, 2001.
- 8 MacDiarmid, A. G. A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, 40, n. 14, p. 2581-2590, 2001.
- 9 Heeger, A. J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, 40, n. 14, p. 2591-2611, 2001.
- 10 Faez, R.; Reis, C.; de Freitas, P.S., Kosima, O.K.; Ruggeri, G. e De Paoli, M.A.. **Polímeros condutores, Química Nova na Escola**, n. 11, p. 13-18, 2000.
- 11 Todos esses dados foram obtidos no site www.webofscience.com até o dia 20 de janeiro de 2010.
- 12 Tang, C. W. and VanSlyke, S. A. Organic electroluminescent diodes. **Applied Physics Letters**, 51, n. 12, p. 913-915, 1987.
- 13 Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., *et al.* Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, 347, n. 6293, p. 539-541, 1990.
- 14 Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.
- 15 Akcelrud, L. Electroluminescent polymers. **Progress in Polymer Science**, 28, n. 6, p. 875-962, 2003.
- 16 Folha Online - Jornal Folha de São Paulo. Sony apresenta televisor Oled com 0,3 mm de espessura, Disponível em: <http://www1.folha.uol.com.br/folha/informatica/ult124u406468.shtml>. 28 de maio 2008
- 17 Spanggaard, H. and Krebs, F. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 83, n. 2-3, p. 125-146, 2004.
- 18 da Silva, A. J. G. **Investimento de empresas de petróleo em energia fotovoltaica: o caso da BP Solar e motivações da Petrobrás**. 186 f. Dissertação (Mestrado) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- 19 Mozer, A. J. and Sariciftci, N. S. Conjugated polymer photovoltaic devices and materials. **Comptes Rendus Chimie**, 9, n. 5-6, p. 568-577, 2006
- 20 Agência Reuters. Sony says develops cost-efficient solar cells, Disponível em: <http://gadgetynews.com/uk-exclusive-tour-of-sonys-future-technology-lab-in-stuttgart-dye-sensitised-solar-cells-dssc/>. 25 Maio 2008.
- 21 Liu, B., Yu, W.-L., *et al.* Design and Synthesis of Bipyridyl-Containing Conjugated Polymers: Effects of Polymer Rigidity on Metal Ion Sensing. **Macromolecules**, 34, n. 23, p. 7932-7940, 2001

-
- 22 Liu, Y., Zhang, S., *et al.* Fluorescent Chemosensory Conjugated Polymers Based on Optically Active Polybinaphthyls and 2,2'-Bipyridyl Units. **Macromolecules**, 40, n. 14, p. 4839-4847, 2007
- 23 Janata, J. and Josowicz, M. Conducting polymers in electronic chemical sensors. **Nature Materials**, 2, n., p. 19-24, 2003
- 24 Heeger, A. J. and Heeger, P. S. Making sense of polymer-based biosensors. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 96, n. 22, p. 12219-12221, 1999
- 25 Xu, H., Wu, H., *et al.* Highly sensitive biosensors based on water-soluble conjugated polymers. **Chinese Science Bulletin**, 49, n. 21, p. 2227-2231, 2004.
- 26 March, J. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanism and Structure*, 1992, New York, John Wiley and Sons.
- 27 Skotheim, T. A. **Handbook of Conduction Polymers**, 1997, CRC Press.
- 28 Callister, W. D. **Ciência de Engenharia de Materiais: uma Introdução**, 2002, New York, John Wiley & Sons.
- 29 Pearson, R. G. Concerning Jahn-Teller Effects. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 72, n. 6, p. 2104-2106, 1975.
- 30 Glogauer, A. Síntese e caracterização fotofísica de dois polímeros eletroluminescentes: um completamente conjugado e outro multibloco, tendo como unidade cromofórica o Fluoreno-Vinileno-Fenileno. 123 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
- 31 Machado, A. M. **Síntese, caracterização e propriedades eletro-ópticas de copolímeros multibloco conjugados e não conjugados**. 181 f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- 32 de Deus, J. F. **Síntese e propriedades físicas de Poli(metacrilato de Metila - co- Metacrilato de 6 - Metilantracenila)**. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003
- 33 Parker, C. A. **Photoluminescence of Solutions**, 1968, New York, Elsevier Publishing Company.
- 34 Atkins, P. and de Paula, J. **Físico-Química**, 2004, Rio de Janeiro, LTC.
- 35 Birks, J. B. **Photophysics of Aromatic Molecules**, 1970, Manchester, John Wiley & Sons Ltd.
- 36 Valeur, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**, 2001, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH.
- 37 Deichmann, V. A. F., Lisboa-Filho, P., *et al.* Structural Control of Photoluminescence of four Poly(urethane-urea-co-1,3,5-triazine)s: Synthesis and Characterization. **Journal of Luminescence**, 124, n. 2, p. 343-350, 2007.
- 38 Cassemiro, S. M., Thomazic, F., *et al.* Effect of conjugation length on photophysical properties of a conjugated-non-conjugated multiblock copolymer. **Synthetic Metals**, 159, n. 19-20, p. 1975-1982, 2009.
- 39 de Deus, J. F., Cirpan, A., *et al.* Emission tuning study of RGB blends. Interaction of two EL polymers and a red Dye. **Current Applied Physics**, 10, n. 2, p. 365-369, 2010.
- 40 Strümpel, C., McCann, M., *et al.* Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency - An overview of available materials. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 91, n. 4, p. 238-249, 2007.
- 41 Carlson, D. E. and Wronski, C. R. Amorphous silicon solar cell. **Applied Physics Letters**, 28, n. 11, p. 671-673, 1976.
- 42 Gregg, B. A. and Hanna, M. C. Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment and simulation. **Journal of Applied Physics**, 93, n. 6, p. 3605-3614, 2003.

-
- 43 Singh-Rachford, T. N. and Castellano, F. N. Pd(II) Phthalocyanine-Sensitized Triplet-Triplet Annihilation from Rubrene. **The Journal of Physical Chemistry A**, 112, n. 16, p. 3550-3556, 2008
- 44 Podzorov, V., Pudalov, V. M., *et al.* Light-induced switching in back-gated organic transistors with built-in conduction channel. **Applied Physics Letters**, 85, n., p. 6039-6041, 2004.
- 45 Vasconcelos, C. K. B. d., Ferreira, G. R., *et al.* Development and characterization of a polymer sensor based on the accumulation of blue light dose. **Polímeros**, 20, n. 1, p. 14-18, 2010.
- 46 Mozer, A. J. and Sariciftci, N. S. Conjugated polymer photovoltaic devices and materials. **Comptes Rendus Chimie**, 9, n. 5-6, p. 568-577, 2006.
- 47 Reichardt, C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, 2003, Weinheim, Wiley-VCH.
- 48 Lippert, E., Lüder, W., *et al.* Umwandlung von Elektronenanregungsenergie. **Angewandte Chemie**, 73, n. 21, p. 695-706, 1961.
- 49 Grabowski, Z. R., Rotkiewicz, K., *et al.* Structural Changes Accompanying Intramolecular Electron Transfer: Focus on Twisted Intramolecular Charge-Transfer States and Structures. **Chemical Reviews**, 103, n. 10, p. 3899-4032, 2003
- 50 Camargo, L. Estudo sobre o comportamento do corante vermelho do nilo sob condições diluídas através de medidas espectroscópicas e cálculos mecânicos-quânticos. 114 f. (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2002.
- 51 Rettig, W. Photophysical and photochemical switches based on twisted intramolecular charge transfer (TICT) states. **Applied Physics B: Lasers and Optics**, 45, n. 3, p. 145-149, 1988.
- 52 Haidekker, M. A., Brady, T. P., *et al.* Effects of solvent polarity and solvent viscosity on the fluorescent properties of molecular rotors and related probes. **Bioorganic Chemistry**, 33, n. 6, p. 415-425, 2005.
- 53 King, S. M., Matheson, R., *et al.* Enhanced Triplet Formation by Twisted Intramolecular Charge-Transfer Excited States in Conjugated Oligomers and Polymers. **The Journal of Physical Chemistry B**, 112, n. 27, p. 8010-8016, 2008.
- 54 Bhattacharyya, K. and Chowdhury, M. Environmental and magnetic field effects on exciplex and twisted charge transfer emission. **Chemical Reviews**, 93, n. 1, p. 507-535, 1993;
- 55 Ghosha, D., Samala, G. S., *et al.* Laser-induced degradation studies of photoluminescence of PPV and CNPPV thin films. **Thin Solid Films**, 477, n. 1-2, p. 162-168, 2005.
- 56 Dias, F. B., Pollock, S., *et al.* Intramolecular Charge Transfer Assisted by Conformational Changes in the Excited State of Fluorene-dibenzothiophene-S,S-dioxide Co-oligomers. **The Journal of Physical Chemistry B**, 110, n. 39, p. 19329-19339, 2006.
- 57 Cimrovci, V., Remmers, M., *et al.* Polarized electroluminescence from an oriented poly (3-alkylthiophene) langmuir-blodgett structure. **Advanced Materials**, 8, n. 2, p. 146-149, 1995.
- 58 Holzer, W., Penzkofer, A., *et al.* Excitation intensity-dependent fluorescence behaviour of some luminescent polymers. **Polymer**, 39, n. 16, p. 3651-3656, 1998.
- 59 Pikulik, L. G., Gladchenko, L. F., *et al.* Effect of excitation power on the fluorescence spectra of phthalimide derivatives. **Journal of Applied Spectroscopy**, 19, n. 5, p. 1433-1437, 1973.
- 60 Wang, P., Collison, C. J., *et al.* Origins of aggregation quenching in luminescent phenylenevinylene polymers. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 144, n. 1, p. 63-68, 2001.
- 61 Monkman, A. P. and Burrows, H. D. Backbone planarity effects on triplet energies and electron-electron correlation in luminescent conjugated polymers. **Synthetic Metals**, 141, n. 1-2, p. 81-86, 2005.
- 62 Wasserberg, D., Dudek, S. P., *et al.* Comparison of the chain length dependence of the singlet- and triplet-excited states of oligofluorenes. **Chemical Physics Letters**, 411, n. 1-3, p. 273-277, 2005.
- 63 Rodrigues, P. C. Síntese, Caracterização e Correlações Estrutura / Propriedades de Redes Mistas de Polianilina / Poliuretano com Arquitetura Molecular Pré-Desenhada. 117 f. Tese (Doutorado em

Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

64 Quan, S., Teng, F., *et al.* Solvent and concentration effects on fluorescence emission in MEH-PPV solution. **European Polymer Journal**, 42, n. 1, p. 228-233, 2006.

65 Simas, E. R. and Akcelrud, L. Fluorescent Aggregates in Naphthalene Containing Poly(urethane-urea)s. **Journal of Luminescence**, 105, n. 1, p. 69-79, 2003.

66 Yasuda, T., Yamaguchi, I., *et al.* A New Soluble 1,10-Phenanthroline-Containing pi-Conjugated Polymer: Synthesis and Effect of Metal Complexation on Optical Properties. **Advanced Materials**, 15, n. 4, p. 293-296, 2003.

67 Adhikari, R. M. and Neckers, D. C. Unusual Photophysical Properties of Substituted Carbazoles. **The Journal of Physical Chemistry A**, 113, n. 2, p. 417-422, 2008.

68 Tazuke, S. and Guo, R. K. Effects of polymer microenvironment on the thermodynamics of the twisted intramolecular charge transfer fluorescence. **Macromolecules**, 23, n. 3, p. 719-724, 1990.

69 Guo, R. K. and Tazuke, S. Microheterogeneity of local segment mobility in solid polymethacrylates as studied by a polymer-bound twisted intramolecular charge-transfer chromophore. **Macromolecules**, 22, n. 8, p. 3286-3292, 1989.

70 Wang, L.-H., Kang, E.-T., *et al.* Synthesis and characterization of a bipyridine-containing electroluminescent polymer with well-defined conjugation length. **Thin Solid Films**, 417, n. 1-2, p. 151-154, 2002.

71 Yamamoto, T., Morita, A., *et al.* Preparation of pi-conjugated poly(thiophene-2,5-diyl), poly(p-phenylene), and related polymers using zerovalent nickel complexes. Linear structure and properties of the pi-conjugated polymers. **Macromolecules**, 25, n. 4, p. 1214-1223, 1992.

72 Kido, J. and Okamoto, Y. Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials. **Chemical Reviews**, 102, n. 6, p. 2357-2368, 2002.

73 Huheey, J. E., Keiter, E. A., *et al.* **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**, 1993, Prentice Hall.

74 Miyaura, N. and Suzuki, A. Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst. **Journal of the Chemical Society: Chemical Communications**, 19, n., p. 866 - 867, 1979.

75 Miyaura, N. and Suzuki, A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. **Chemical Reviews**, 95, n. 7, p. 2457-2483, 1995.

76 Machado, A. M., Munaro, M., *et al.* Photoluminescence Studies of Phenanthrene-Azomethyne Conjugated-Nonconjugated Multiblock Copolymer. **Macromolecules**, 39, n. 9, p. 3398-3407, 2006.

77 Mee, S. P. H., Lee, V., *et al.* Stille Coupling Made Easier - The Synergic Effect of Copper(I) Salts and the Fluoride Ion. **Angewandte Chemie International Edition**, 43, n. 9, p. 1132-1136, 2004.

78 Babudri, F., Farinola, G. M., *et al.* Synthesis of conjugated oligomers and polymers: the organometallic way. **Journal of Materials Chemistry**, 14, p. 11-34, 2004.

79 Jyothi, T. M., Kaliya, M. L., *et al.* A Lewis Acid Catalyst Anchored on Silica Grafted with Quaternary Alkylammonium Chloride Moieties. **Angewandte Chemie International Edition**, 40, n. 24, p. 4536, 2001.

80 Littke, A. F., Dai, C., *et al.* Versatile Catalysts for the Suzuki Cross-Coupling of Arylboronic Acids with Aryl and Vinyl Halides and Triflates under Mild Conditions. **Journal of the American Chemical Society**, 122, n. 17, p. 4020-4028, 2000.

81 Smith, G. B., Dezeny, G. C., *et al.* Mechanistic Studies of the Suzuki Cross-Coupling Reaction. **The Journal of Organic Chemistry**, 59, n. 26, p. 8151-8156, 1994.

-
- 82 Norrild, J. C. and Eggert, H. Evidence for Mono- and Bidentate Boronate Complexes of Glucose in the Furanose Form. Application of $^1\text{J}_{\text{C-C}}$ Coupling Constants as a Structural Probe. **Journal of the American Chemical Society**, 117, n. 5, p. 1479-1484, 1995.
- 83 Wallow, T. I. and Novak, B. M. Highly Efficient and Accelerated Suzuki Aryl Couplings Mediated by Phosphine-Free Palladium Sources. **The Journal of Organic Chemistry**, 59, n. 17, p. 5034-5037, 1994.
- 84 Matos, K. and Soderquist, J. A. Alkylboranes in the Suzuki-Miyaura Coupling: Stereochemical and Mechanistic Studies. **The Journal of Organic Chemistry**, 63, n. 3, p. 461-470, 1998.
- 85 Chemler, S. R., Trauner, D., *et al.* The beta-Alkyl Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction: Development, Mechanistic Study, and Applications in Natural Product Synthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, 40, n. 24, p. 4544-4568, 2001.
- 86 Goodson, F. E., Wallow, T. I., *et al.* Application of "Transfer-Free" Suzuki Coupling Protocols toward the Synthesis of "Unambiguously Linear" Poly(p-phenylenes). **Macromolecules**, 31, n. 7, p. 2047-2056, 1998.
- 87 Goodson, F. E., Wallow, T. I., *et al.* Mechanistic Studies on the Aryl-Aryl Interchange Reaction of ArPdL_2I (L = Triarylphosphine) Complexes. **Journal of the American Chemical Society**, 119, n. 51, p. 12441-12453, 1997.
- 88 Goodson, F. E., Wallow, T. I., *et al.* Accelerated Suzuki Coupling via a ligandless palladium catalyst. **Organic Synthesis**, 10, n., p. 501, 2004.
- 89 Freundlich, J. S. and Landis, H. E. An expeditious aqueous Suzuki-Miyaura method for the arylation of bromophenols. **Tetrahedron Letters**, 47, n. 25, p. 4275-4279, 2006.
- 90 Lucchese, A. M. and Marzorati, L. Catálise de transferência de fase. **Química Nova**, 23, n. 5, p. 641-652, 2000.
- 91 Adamo, C., Amatore, C., *et al.* Mechanism of the Palladium-Catalyzed Homocoupling of Arylboronic Acids: Key Involvement of a Palladium Peroxo Complex. **Journal of the American Chemical Society**, 128, n. 21, p. 6829-6836, 2006.
- 92 Wilke, G., Schott, H., *et al.* Oxygen Complexes of Zerovalent Nickel, Palladium, and Platinum. **Angewandte Chemie International Edition in English**, 6, n. 1, p. 92-93, 1967.
- 93 Deichmann, V. A. F., Cirpan, A., *et al.* Photo- and electroluminescent properties of a pi-conjugated copolymer containing 2,2'-bipyridyl units. **Polymer International**, 56, n. 2, p. 252-257, 2007.
- 94 Deichmann, V. A. F. **Comportamento de íons Eu(III) ligados a poli(bipiridil-alt-1,4-dihexiloxibenzeno)diil e em misturas com poli(vinil-carbazol)**. 111 f. Mestrado em Química (Dissertação) - Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- 95 Morita, T. and Assumpção, R. M. V. **Manual De Soluções Reagentes E Solventes**, 1968, Sao Paulo, Editora Edgar Blücher Ltda.
- 96 Peter F. H. Schwab, Frank Fleischer, and Josef Michl, Preparation of 5-Brominated and 5,5'-Dibrominated 2,2'-Bipyridines and 2,2'-Bipyrimidines **Journal of Organic Chemistry**, 67, p. 443-449, 2002.
- 97 Romero, F. M. and Ziesel, R. A Straightforward Synthesis of 5-Bromo and 5,5'-Dibromo-2,2'-Bipyridines. **Tetrahedron Letters**, 36, n. 36, p. 6471-6474, 1995.
- 98 Kaes, C., Katz, A., *et al.* Bipyridine: The Most Widely Used Ligand. A Review of Molecules Comprising at Least Two 2,2'-Bipyridine Units. **Chemical Reviews**, 100, n. 10, p. 3553-3590, 2000.
- 99 Liu, B., Yu, W.-L., *et al.* Design and Synthesis of Bipyridyl-Containing Conjugated Polymers: Effects of Polymer Rigidity on Metal Ion Sensing. **Macromolecules**, 34, n. 23, p. 7932-7940, 2001.
- 100 Wenkert, D. and Woodward, R. B. Studies of 2,2'-bipyridyl N,N'-dioxides. **The Journal of Organic Chemistry**, 48, n. 3, p. 283-289, 1983.

-
- 101 Alfaia, A. J. I., Calado, A. R. T., *et al.* Quaternization Reaction of Aromatic Heterocyclic Imines in Methanol - A Case of Strong Anti-Reactivity Selectivity Principle with Isoselective Temperature. **European Journal of Organic Chemistry**, 2000, n. 21, p. 3627-3631, 2000.
- 102 Aubert, P.-H., Knipper, M., *et al.* Copolymers of 3,4-Ethylenedioxythiophene and of Pyridine Alternated with Fluorene or Phenylene Units: Synthesis, Optical Properties, and Devices. **Macromolecules**, 37, n. 11, p. 4087-4098, 2004.
- 103 Grummt, U.-W.; Birckner, E.; Al-Higari, M.; Egbe, D.A.M. and Klemm E. Photophysical Properties of Fluorescent Polymers Containing 1,10-Phenanthroline-3,8-ylene and Diethynylenebenzene Units and Their Model Compounds: A Comparison to 2,2'-Bipyridine Analogues. **Journal of Fluorescence**, 11(1), p. 41-51, 2001
- 104 Akcelrud, L. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**, 2006, Barueri-SP, Manole.
- 105 Yasuda, T. and Yamamoto, T. Synthesis and Characterization of New Luminescent 1,10-Phenanthroline- and Pyridine-Containing pi-Conjugated Polymers. Their Optical Response to Protic Acid, Mn⁺, and Solvents. **Macromolecules**, 36, n. 20, p. 7513-7519, 2003.
- 106 Jr., J. E. F., Feldeisen, D. W., *et al.* Side-chain crystallinity. I. Heats of fusion and melting transitions on selected homopolymers having long side chains. **Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry**, 9, n. 7, p. 1835-1851, 1971.
- 107 Hsieh, H. W. S., Post, B., *et al.* A crystallographic study of polymers exhibiting side-chain crystallization. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, 14, n. 7, p. 1241-1255, 1976.
- 108 Dash, N., Chipem, F. A. S., *et al.* Hydrogen bond induced twisted intramolecular charge transfer in 2-(40-N,N-dimethylaminophenyl)imidazo[4,5-b]pyridine. **Chemical Physics Letters**, 460, n. 1-3, p. 119-124, 2008.
- 109 Hicks, J., Vandersall, M., *et al.* The dynamics of barrier crossings in solution: The effect of a solvent polarity-dependent barrier. **Chemical Physics Letters**, 116, n. 1, p. 18-24, 1985.
- 110 Hicks, J. M., Vandersall, M. T., *et al.* Polarity-dependent barriers and the photoisomerization dynamics of molecules in solution. **Chemical Physics Letters**, 135, n. 4-5, p. 413-420, 1987.
- 111 Viard, M., Gallay, J., *et al.* Laurdan Solvatochromism: Solvent Dielectric Relaxation and Intramolecular Excited-State Reaction. **Biophysical Journal**, 73, n. 4, p. 2221-2234, 1997.
- 112 Cossiello, R. F., Akcelrud, L., *et al.* Solvent and Molecular Weight Effects on Fluorescence Emission of MEH-PPV. **Journal of Brazilian Chemical Society**, 16, n. 1, p. 74-86, 2005.
- 113 Guenther, R., Oelkrug, D., *et al.* Luminescence studies on the internal mobility of adsorbed molecules: 4-(N,N-dimethylamino)benzonitrile and related compounds. **The Journal of Physical Chemistry**, 97, n. 32, p. 8512-8518, 1993.
- 114 Martins, T. D., Weissl, R. G., *et al.* Synthesis and photophysical properties of a poly(methyl methacrylate) polymer with carbazolyl side groups. **Journal of Brazilian Chemical Society**, 19, n. 8, p. 1450-1461, 2008.

ANEXO 1

Curriculum Vitae

Vitor Angelo Fonseca Deichmann

Brasileiro

32 anos

Dados acadêmicos:

- Engenheiro Químico, 2002, Univesidade Federal do Paraná, Brasil.
- Iniciação Científica, 2001-2003, Título: Síntese, Caracterização e Propriedades Fotofísicas de Poliuretanos contendo Cromóforos na cadeia principal.
- Mestrado, 2003-2005, Dissertação: Comportamento de ions Eu(III) ligados à cadeia de Poli(bipiridil-*alt*-1,4-dihexiloxi-benzeno)*diii* e em blendas com Poli(vinil-carbazol).
- Doutorado, 2006-2010, Tese: Síntese e Caracterização de polímeros π -conjugados contendo grupamentos 2,2'-bipiridil na cadeia principal.
- Experiencia Profissional:
 - I. Petrobrás, 2000, 6 meses.
 - II. Professor, 2 anos: Matemática, Física e Química para o Ensino Secundário e Física para o curso de Técnico em Radiologia (Faculdades Camões, Paraná, Brasil).
 - III. Instituto Max Plank para Pesquisa em Polímeros: Setembro 2007 até Fevereiro 2008. Mainz, Alemanha.
 - IV. Sony (Stuttgart Technological Center): Março 2008 até Julho 2009. Stuttgart, Alemanha.

Endereço:

Rua João Antonio Ramalho, 695
Centro, Lapa, Paraná
Brasil
CEP: 83750-000

Idiomas:

Português (lingual mãe)
Inglês (avançado)
Alemão (nível A 2.2 Volkshochschule)

Contato:

Email: vafd77@yahoo.com.br

Fax: 55 41 3361 3006 (c/o Prof Dr Leni Akcelrud)

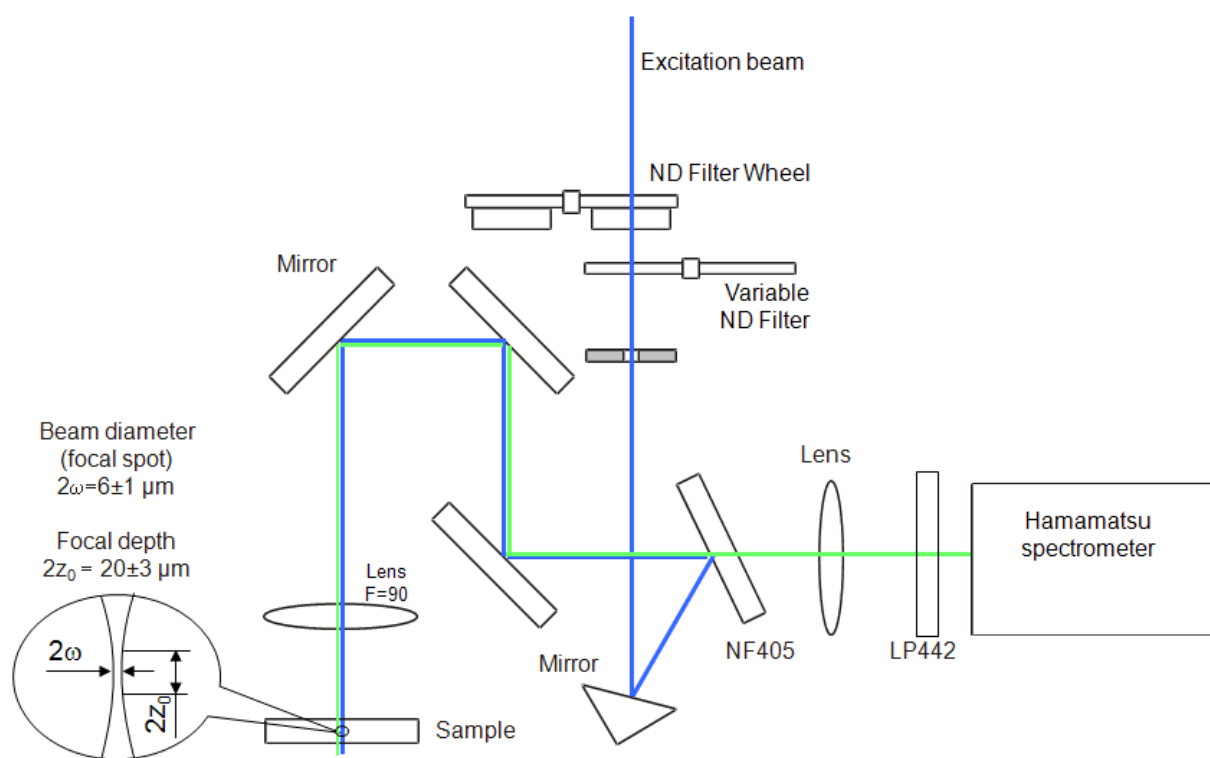
Publicações:

- a. **Deichmann, V.A.F.**; Novo, J.B.M.; Cirpan, A.; Karasz, F.E.; Akcelrud, L.C. *Photo and electroluminescent behavior of Eu^{3+} ions in blends with poly(vinyl-carbazole)*. Journal of the Brazilian Chemical Society, v 18, No 2, March 2007, p. 330-336.
- b. **Deichmann, V.A.F.**; Lisboa-Filho, P.N.; Martins T.D.; Atvars, T.D.Z. Akcelrud, L. *Structural control of photoluminescence of four poly(urethane-urea-co-1,3,5-triazine)s: Synthesis and characterization*. Journal of Luminescence, v 124, Issue 2, June 2007, p. 343-350.
- c. **Deichmann, V.A.F.**; Cirpan, A.; Karasz, F.E.; Akcelrud, L.C. *Photo and electroluminescent properties of a π -conjugated copolymer containing 2,2' -bipyridyl units*. Polymer International, v 56, Issue 2, february 2007, p. 252-257.
- d. Santos, G.; Fonseca, F.; Andrade, A.; **Deichmann, V.A.F.**; Akcelrud, L.; Braga, S.S.; Coelho, A.C.; Gonsalves, I.S.; Peres, M.; Simoes, W.; Monteiro, T.; Pereira, L. Organic light emitting diodes with europium (III) emissive layers based on b-diketonate complexes: The influence of the central. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 2897-2900, 2008.
- e. Rino, L.; Simoes, W.; Santos, G.; Fonseca, F.; Andrade, A.; **Deichmann, V.A.F.**; Akcelrud, L.; Pereira, L. Photo and electroluminescence behavior of $\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{phen}$ complex used as emissive layer on organic light emitting diodes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 5326-5327, 2008.
- f. **Deichmann, V.A.F.**; Yakutkin, V.; Baluchev, S. and Akcelrud, L. The all optical tuning of the fluorescence spectrum of a π -conjugated polymer through excitation intensity (*submitted*).
- g. Comunicações em congressos locais e internacionais:
 - a. 24th Annual Meeting of the Polymer Processing Society, 2008, Salerno, Itália.
 - b. International School on Structural Characterization of Nanostructures, 2007, Aveiro, Portugal.
 - c. SPIE Optics+Photonics - Organic Light Emitting Materials and Devices XI, 2007, Denver, Estados Unidos.
 - d. 22nd International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS 22), 2007, Golden, Estados Unidos.
 - e. World Polymer Congress Macro 2006, Rio de Janeiro, Brasil.

Mais informações em meu Currículo Lattes

ANEXO 2

Montagem do laser utilizado para as medidas com variação da intensidade de excitação



ANEXO 3

Especificações do laser utilizado para as medidas com variação da intensidade de excitação.

Stabilized Violet-blue 375 nm 405 nm 444 nm lasers

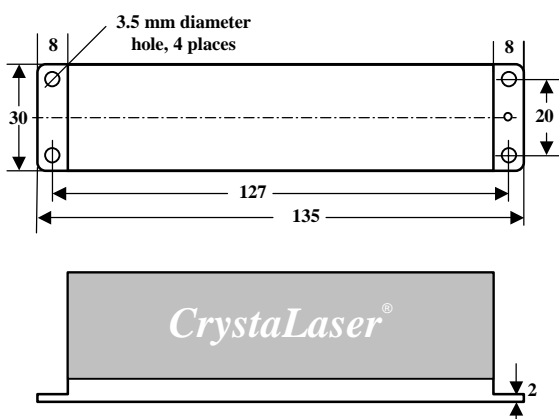
High reliability High stability Single longitudinal mode Circular beam

SPECIFICATIONS

Wavelength	Low noise version, Model No.				SLM version, Model No.			
405 ± 4 nm 200mW – 1W, 405 nm, 444 nm lasers listed on the bottom of the table	BCL-100-405 100 mW BCL-050-405 50 mW BCL-020-405 20 mW	BCL-010-405 10 mW BCL-005-405 5 mW	BCL-040-405-S 40 mW BCL-030-405-S 30 mW BCL-020-405-S 20 mW	BCL-010-405-S 10 mW BCL-005-405-S 5 mW				
444 ± 4 nm	BCL-040-440 40 mW BCL-020-440 20 mW	BCL-010-440 10 mW BCL-005-440 5 mW	BCL-030-440-S 30 mW BCL-020-440-S 20 mW	BCL-010-440-S 10 mW BCL-005-440-S 5 mW				
375 ± 4 nm	BCL-016-375 16 mW BCL-010-375 10 mW	BCL-005-375 5 mW	BCL-010-375-S 10 mW	BCL-005-375-S 5 mW				
Longitudinal mode	Multiple							
Spectrum linewidth	1 nm, typical							
Coherence length	< 0.3 mm							
Output noise (rms, 10Hz-50MHz)	< 0.5 %							
Output stability (rms)	1% over 24 hours							
Modulation options	TTL 50kHz, 20MHz, 200MHz; Analog control, analog modulation							
Transverse mode	Circular beam, close to TEM ₀₀ , M ² < 1.2							
Beam diameter (1/e ²)	1 mm							
Beam divergence	0.6 mrad							
Beam pointing stability	< 0.02 mrad							
Polarization ratio	100:1; Vertical linear polarization							
Operation temperature	5°C to 40°C, internal TEC temperature-stabilized, no additional heat sink required							
Warm-up time	< 30 seconds							
Operation voltage	90-250 VAC or 12VDC OEM version 11-16VDC							
Dimensions and weight of laser head	3x3x12 cm ³ (1.2x1.2x4.7 in ³) with a fixed 6 mm thick plate, 0.3kg (0.6 lb)							
Dimensions and weight of power supply	Standard AC: 5x14x15 cm ³ (2x5.5x6 in ³), 0.5 kg (1 lb); CL-2005 power display AC: 5x16x15 cm ³ 12VDC OEM version: Integrated inside the laser head.							
* BCL-1W-405 and BCL-1W-440	405 nm or 444 nm, 1 W, 400 um fiber coupled output							
* BCL-200-405 and BCL-300-405	406 +/- 4 nm, 200 mW or 300 mW, Beam diameter 1.5 mm, Beam divergence 1.2 mrad, M ² =3							
* BCL-400-440	446 +/- 4 nm, 400 mW, Beam diameter 1.5 mm; Divergence 1.2 mrad, M ² =3							

Applications: Holographics, Flow cytometry, Fluorescence, Confocal microscopy, Raman Spectroscopy

Fiber coupling option: Single mode and multi-mode fiber delivery



All dimensions in mm

Front View

Laser beam is output from this aperture

